JAHRBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

RICHARD MEYER

JAHRBUCH DER CHEMIE

JAHRBUCH DER CHEMIE

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN

UND

ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-Braunschweig, C. A. BISCHOFF-Riga,
E. F. DÜRRE-Aachen, J. M. EDER-Wien, P. FRIEDLAENDER-Wien, C. HAEUSSERMANN-Stuttgart, F. W. KÜSTER-Clausthal,
J. LEWKOWITSCH-London, M. MÄRCKER-Halle,
W. MUTHMANN-München, F. RÖHMANN-Breslau

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER

BRAUNSCHWEIG

X. JAHRGANG 1900

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1901

VORWORT.

Mit diesem Jahrgange tritt das „Jahrbuch der Chemie“ zum zehnten Male vor seine Leser. Seit seinem Bestehen wurde an dem Arbeitsplane unverändert festgehalten, wie er im Vorworte zum ersten Jahrgange entwickelt ist. Auch der Umfang der einzelnen Jahrgänge konnte, trotz des auf allen Gebieten anwachsenden Stoffes, in denselben Grenzen gehalten werden. Dies wurde durch das bereitwillige Entgegenkommen der Herren Mitarbeiter ermöglicht, denen der Herausgeber dafür zu aufrichtigem Danke verpflichtet ist. Der gröfsere Theil derselben ist dem Jahrbuche seit seinem Entstehen, also nunmehr ein volles Jahrzehnt hindurch treu geblieben.

Für den vorliegenden Jahrgang erfreute Herr Dr. C. Laar in Bonn den Herausgeber durch einige werthvolle Anregungen, welche soweit als möglich Berücksichtigung gefunden haben. Es sei dem Herrn Einsender auch an dieser Stelle dafür der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Schliefslich wiederholt der Herausgeber die schon früher an die Fachgenossen gerichtete Bitte um Uebersendung von Sonderabdrücken ihrer Publicationen, vor Allem solcher, die in weniger verbreiteten oder schwer zugänglichen Zeitschriften erschienen sind.

Braunschweig, im Juli 1901.

Der Herausgeber:

Richard Meyer.

Verzeichnifs der Mitarbeiter.

Professor Dr. H. Beckurts, Medicinalrath, Braunschweig: Pharmaceutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Professor Dr. C. A. Bischoff-Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. E. F. Dürre u. Fr. v. Kügelgen-Aachen: Metallurgie.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rath, und Professor E. Valenta-Wien: Photographie.

Professor Dr. P. Friedlaender-Wien: Chemische Technologie der Spinnfasern.

Professor Dr. C. Haeufsermann-Stuttgart: Brenn- und Explosivstoffe; anorganisch-chemische Technik.

Professor Dr. F. W. Küster-Clausthal: Physikalische Chemie.

Dr. J. Lewkowitsch-London: Technologie der Fette und Erdöle.

Professor Dr. M. Märcker, W. Naumann u. E. H. Schultze-Halle a. S.: Agriculturchemie; Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Professor Dr. Richard Meyer-Braunschweig: Theer- und Farbenchemie.

Professor Dr. W. Muthmann-München: Anorganische Chemie.

Professor Dr. F. Röhmann-Breslau: Physiologische Chemie.

INHALTSVERZEICHNISS.

XIV.

Physikalische Chemie.

Von

F. W. Küster.

Gleich am Anfange des Berichtsjahres, am 13. Januar 1900, schied zu Christiania Peter Waage, dessen Name, untrennbar verbunden mit dem seines Schwagers Guldberg, unsterblich in unserer Wissenschaft fortleben wird als der des ersten erfolgreichen Erforschers des Massenwirkungsgesetzes, jenes Gesetzes, das die unerschütterliche Grundlage unserer ganzen modernen allgemeinen Chemie ist.

Literatur. Die bei Weitem interessanteste Erscheinung vom diesjährigen Büchermarkt dürften Wilhelm Ostwald's „Grundlinien der anorganischen Chemie“ sein [1]). Der Verfasser hat vollständig mit der landläufigen Behandlungsweise der anorganischen Experimentalchemie gebrochen. Die Beschreibung der Stoffe tritt verhältnifsmäfsig in den Hintergrund, das Hauptaugenmerk ist darauf gerichtet, die gegenwärtigen Anschauungen und Kenntnisse der wissenschaftlichen Chemie derart in den Unterrichtsgang hineinzuarbeiten, dafs der Lernende bereits von vornherein mit den neueren Ansichten vertraut gemacht wird. Es liefs sich nicht vermeiden — und das ist sicherlich kein Fehler —, dafs an Vorbildung und Denkvermögen des Lesers weit höhere Anforderungen gestellt werden, als das in der Chemie sonst der Fall ist. Das Buch ist im höchsten Grade fesselnd geschrieben, nicht nur der Anfänger wird es mit gröfstem Nutzen durcharbeiten, sondern auch der „fertige“ Chemiker wird eine Fülle der Anregung und

1) Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1900. Preis geb. 16 Mk.

Belehrung aus der wahrhaft genufsreichen Lectüre ziehen. Widerspruch wird natürlich nicht ausbleiben, an einzelnen Stellen wird er sogar berechtigt sein, es wird auch behauptet werden, das Buch sei für das Anfängercolleg ungeeignet. Solche Urtheile hat der Referent schon gehört, er mufs aber hier ganz entschieden widersprechen, und zwar auf Grund von Erfahrung, denn er hat im soeben abgeschlossenen Semester die anorganische Chemie in engster Anlehnung an die „Grundlinien" vorgetragen und die Vorzüge der Ostwald'schen Behandlungsweise zeigten sich geradezu handgreiflich. Dem Buche kommt jedenfalls epochemachende Bedeutung für die Lehrbuchschreibung in der anorganischen Chemie zu.

Das Leben und Wirken unseres Führers und Meisters Jacobus Henricus van't Hoff hat E. Cohen [1]) in fesselnder Weise zur Darstellung gebracht. Den Anlafs hierzu gab die Thatsache, dafs van't Hoff am 22. December 1899 den 25. Jahrestag seiner Doctorpromotion feierte.

Die Theoretische Chemie von Walther Nernst ist in 3. Auflage erschienen. Da seit dem Erscheinen der vorhergehenden Auflage erst ein und ein halbes Jahr verflossen waren, so fand der Verfasser keinen Anlafs, nennenswerthe Aenderungen oder Hinzufügungen vorzunehmen. Es liegt deshalb auch kein Grund vor, auf das Buch näher einzugehen, die Anzeige der neuen Auflage genügt. Sie findet sich ja so wie so schon in der Hand eines jeden Chemikers, der für die theoretischen Lehren seiner Wissenschaft Interesse hat.

Richard Abegg und Walther Herz haben in ihrem „Chemischen Prakticum" [2]) den Versuch gemacht, den praktischen Anfängerunterricht von vornherein von dem Standpunkte aus zu ertheilen, welchen W. Ostwald durch seine „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie" geschaffen hat. Die Verfasser haben leider in dem an sich löblichen Streben, im Gegensatz zu Früherem radical vorzugehen, sich verleiten lassen, gewisse fast nur von ihnen selbst vertretene Ideen („Elektroaffinität", „Verschwindungstendenz") so weitgehend zur Grundlage der Darstellung zu machen, dafs dadurch der Gebrauch des Büchleins in anderen Laboratorien, wo andere Ansichten herrschen, aufserordentlich erschwert wird.

Ein sehr empfehlenswerthes Lehrbuch der anorganischen Chemie ist von A. F. Hollemann in Gemeinschaft mit Wilhelm Manchot herausgegeben worden [3]). Es behandelt den Gegenstand unter voller Berücksichtigung der glänzenden Errungenschaften,

---

[1]) Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1899. Preis 1,60 Mk. — [2]) Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, 1900. Preis geb. 3,60 Mk. — [3]) Leipzig, Veit u. Comp., 1900. Preis geb. 10 Mk.

welche die theoretische Chemie im Laufe der beiden letzten Jahrzehnte zu verzeichnen gehabt hat.

Das treffliche Lehrbuch der Elektrochemie von Max Le Blanc ist in zweiter Auflage erschienen [1]). — Joachim Biehringer hat eine „Einführung in die Stöchiometrie" geschrieben [2]).

Stöchiometrische Untersuchungen [3]).

Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

F. W. Clarke [4]) hat den 7. Jahresbericht der Commission für Atomgewichte veröffentlicht. Hier sollen nur die Zahlen wiedergegeben werden, welchen — zum Theil noch nicht veröffentlichte — Neubestimmungen zu Grunde liegen. Bor 11,0; Calcium 40,1; Cer 139,0; Kobalt 59,0; Kupfer 63,6; Molybdän 96,0; Nickel 58,70; Palladium 107,0; Stickstoff 14,04; Wolfram 184. Die Zahlen sind natürlich auf Sauerstoff gleich 16 bezogen.

Auch die Atomgewichtscommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft [5]) hat in diesem Jahre wieder ihres Amtes gewaltet, die von ihr für die wahrscheinlichsten gehaltenen Atomgewichte publicirt [6]) und zur Benutzung empfohlen. Da merkwürdiger Weise einige Fachgenossen bei der Benutzung der auf Sauerstoff gleich 16 bezogenen Atomgewichte im Unterricht Schwierigkeiten gefunden haben, so hat die Commission auch eine auf Wasserstoff gleich 1 bezogene Atomgewichtstabelle beigegeben. Letztere wird als die „didaktische" bezeichnet, während die ursprüngliche Tabelle die „internationale" genannt wird. Es steht zu hoffen, daſs hierdurch die Verwirrung schnell bis zur Unerträglichkeit steigt, so daſs eine endgültige, einheitliche Regelung dadurch nur um so rascher herbeigeführt wird.

Bezüglich des Atomgewichtes des Wasserstoffs kommt Edward W. Morley [7]) zu dem Schluſs, daſs die Frage noch keineswegs abgeschlossen sei. Die Totalsynthese müsse wiederholt werden durch Wägung von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser, auch die Dichtebestimmung des Wasserstoffs sei zu wiederholen. Ferner solle man die Lösung der Aufgabe auch auf anderem Wege versuchen, z. B. durch genaue Ermittelung der Zusammensetzung

[1]) Leipzig, Oscar Leiner, 1900. Preis 6 Mk. — [2]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1900. Preis 9 Mk. — [3]) Die Anordnung des Stoffes ist die von W. Ostwald in der 3. Auflage des „Grundrisses der allgemeinen Chemie" befolgte. — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. 22, 70—80. — [5]) Siehe dieses Jahrbuch 1900, S. 3. — [6]) Beilage zu Heft 1 der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1901. — [7]) Journ. Americ. Chem. Soc. 22, 51—66.

des Chlorwasserstoffs. So müsse sich eine Genauigkeit von 1:5000 bis 1:10000 erreichen lassen. — Aus diesen Ausführungen Morley's läfst sich übrigens unmittelbar ableiten, wie verkehrt es wäre, zum Wasserstoff als Grundlage der Atomgewichtszahlen zurückzukehren.

G. Dean[1]) hat das Atomgewicht des Stickstoffs neu bestimmt, und zwar dadurch, dafs er das Verhältnifs von Silber zu Cyansilber zu 107,93 : 133,962 ermittelte. Setzt man nun den Kohlenstoff gleich 12,001 (alles natürlich bezogen auf Sauerstoff gleich 16), so wird Stickstoff gleich 14,031. Die älteren Werthe für Stickstoff liegen zwischen 13,975 (was Pelouze fand) und 14,05 (was Stas angiebt). Als Mittelwerth der älteren Bestimmungen berechnet sich 14,034, was mit dem Werthe Dean's recht gut übereinstimmt.

Stöchiometrie gasförmiger Stoffe.

Otto Bleier und Leopold Kohn[2]) haben ihr Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke[3]) noch dadurch vervollkommnet, dafs sie die Wasserstrahlluftpumpe durch die Quecksilberluftpumpe ersetzt haben, so dafs jetzt mit einem Anfangsdruck von nur 2 bis 3 mm gearbeitet werden kann. Hierdurch ist natürlich auch sehr genaue Druckablesung nothwendig geworden, die durch ein mit Paraffinöl gefülltes Differentialmanometer erreicht wird. Die Verfasser haben durch zahlreiche Belege den Erweis gebracht, dafs ihr Apparat einwandsfrei arbeitet. Er dürfte jetzt wohl als der vollkommenste Apparat zur Bestimmung von Dampfdichten auch bei sehr kleinen Drucken zu bezeichnen sein. Die Dampfdichte des Schwefels konnten die Verfasser[4]) durch Anwendung immer kleinerer Drucke bei immer niedrigeren Temperaturen messen. Von 310° auf 193° zurückgehend, kamen sie zu immer gröfseren Dampfdichten, die von $S_{7,44}$ auf $S_{7,85}$ stiegen und sich dem Endwerth S_8 asymptotisch näherten. Die gröfsten Dampfmolekeln des Schwefels haben also wie der gelöste Schwefel die Formel S_8.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

W. Louguinine[5]) hat seine sorgfältigen Untersuchungen[6]) über latente Verdampfungswärme fortgesetzt. Er fand:

[1]) Proc. Chem. Soc. 15, 213. — [2]) Monatsh. f. Chem. 20, 909—925. — [3]) Siehe dieses Jahrbuch 1899, S. 4. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 50—51. — [5]) Arch. Sc. phys. nat. Genève 9, 5—26. — [6]) Siehe dieses Jahrbuch 1898, S. 23.

Substanz	Specifische Wärme		Verdampfungswärme S	$\frac{M.S}{T}$
	Grenzen	Werth		
Acetonitril	20,7 bis 66,4°	0,5408	170,68	19,74
Propionitril	19,2 „ 95,1	0,5378	134,40	19,97
Capronitril	18 „ 155,5	0,5417	88,09	19,89
Benzonitril	21 „ 186	0,4412	87,71	19,47
Pyridin	21,5 „ 107,6	0,4315	101,39	20,62
Piperidin	19,5 „ 97,5	0,5233	88,92	19,95
Acetophenon	20 „ 196	0,4744	77,24	19,44
m-Kresol	21 „ 197	0,5534	100,46	22,86
Essigsäure	22,5 „ 111,4	0,5323	89,79	13,74

Für die ersten sieben Stoffe trifft also die Trouton'sche Regel zu, d. h. der Ausdruck $M.S:T$ (Molekulargewicht . Verdampfungswärme : Kochpunkt in absoluter Zählung) ist constant. Die Flüssigkeitsmolekeln dieser sieben Stoffe sind demnach einfach. Nach der Methode von Ramsay und Shields ist aber Propionitril associirt! m-Kresol scheint hier etwas polymerisirt. Wenn die Essigsäure zu einfachen Molekeln verdampfte, so wäre zu S noch 80 (Dissociationswärme) zu addiren, $M.S:T$ würde dann 26,28, also in Uebereinstimmung mit der Annahme der Association.

Die merkwürdige Erscheinung, dafs Wasser bei 4° C. ein Dichtemaximum besitzt, sich also beim Abkühlen unter 4° ausdehnt, ist schon Gegenstand vielfacher, mehr oder weniger glücklicher Erklärungsversuche gewesen. Sehr beliebt ist die Erklärung, dafs sich Wasser an sich zwar „eigentlich" bei fallender Temperatur dauernd zusammenzieht, wie andere Flüssigkeiten auch, dafs sich aber bei fallender Temperatur in dem Wasser fortschreitend die voluminösen Eismolekeln bildeten, so dafs die Eismolekelbildung der Volumenverminderung durch Abkühlung entgegenarbeitete, bis sich bei 4° beide Wirkungen gerade compensirten, während bei noch tieferen Temperaturen sogar die Volumenvermehrung durch Eismolekelbildung die Oberhand gewinnt. Bei 0° ist dann das Wasser für Eismolekeln gesättigt, so dafs bei weiterer Wärmeentziehung Eisabscheidung erfolgen kann. In einer Arbeit „Ueber theilweise Association der Flüssigkeitsmolekeln" erklärt nun J. J. van Laar[1]) das fragliche Phänomen dahin, dafs sich das Wasser bei fallender Temperatur zunehmend associirt und dafs die associirten Molekeln (Doppelmolekeln) ein gröfseres Volumen einnehmen als die Molekeln, aus denen sie entstanden sind. Man erhält also die obige Erklärung, wenn man für „Eismolekeln" „Doppelmolekeln" sagt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 1—16.

Röntgen hat zur Erklärung gewisser Eigenthümlichkeiten des Wassers ebenfalls angenommen, dafs das flüssige Wasser eine oberhalb 0° ungesättigte Lösung von Eismolekeln in Wassermolekeln sei. Man kann auf Grund dieser Voraussetzung und unter gewissen Annahmen aus den Volumenverhältnissen berechnen, wie viel „Eis“ bei den verschiedenen Temperaturen im Wasser gelöst ist. De Coppet kommt so z. B. zu dem Schlufs, dafs wenig oberhalb 0° das Wasser 50 Proc. Eis gelöst enthalte. Auch Hugo Witt[1]) hat jetzt derartige Rechnungen durchgeführt, und zwar zunächst unter Benutzung der Resultate von Ramsay und Shields über die Aenderung der Oberflächenspannung des Wassers. Wenn man die Formel des flüssigen Wassers als $(H_2O)_2$ annimmt, so ergiebt sich der De Coppet'sche Werth für die Concentration des Eises im Wasser (50 Proc.), wenn die Formel des Eises gleich $(H_2O)_3$ gesetzt wird. Wenn man irgend einen Stoff im Wasser löst, so müssen nothwendig Eismolekeln zu Wassermolekeln zerfallen, was nicht nur die Lösungscontraction erklärt, sondern auch die Verschiebung der Temperatur des Dichtemaximums, die Verringerung der specifischen Wärme, die Wärmeabsorption beim Lösungsvorgang und die Abweichungen der Dampfdruckerniedrigungen vom Raoult'schen Gesetz.

C. M. Guldberg[2]) hat sich mit dem Volumen der Molekeln beschäftigt und ist dabei zu dem allgemein interessanten Schlufs gekommen, dafs es nicht möglich ist, die Molekularvolumina durch Addiren der Atomvolume zu erhalten, denn die Molekularvolume werden eben auch noch durch andere Dinge beeinflufst, z. B. durch die Stellung der Atome in der Molekel. Das Molekularvolumen ist eine additive Eigenschaft mit constitutiver Beeinflussung, und zwar können letztere Einflüsse unter Umständen recht erhebliche sein.

Ueber die Natur der für uns so wichtigen Seifenlösungen haben wir trotz zahlreicher diesbezüglicher Untersuchungen[3]) noch keine abgeschlossenen Vorstellungen. F. G. Donnan[4]) hat sich deshalb nochmals mit ihnen beschäftigt. Wenn man käufliches Rüböl durch eine feine Oeffnung in Natronlauge verschiedener Concentration treten lässt, so bilden sich aus einer gegebenen Oelmenge um so mehr Tropfen, je concentrirter die Natronlauge ist. In Wasser und 0,0011 Normal-Lauge verhielten sich z. B. die Tropfenzahlen wie 80:430. Sodalösung wirkt der Laugelösung ähnlich. Der Versuch lehrt, dafs der Alkalizusatz die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Oel vermindert. Diese Wirkung hört aber auf, wenn man statt des rohen Oeles säurefreies anwendet. Die

[1]) Ofversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlinger 1900, p. 63—83; nach Centralbl. 1900, 1, 946. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 116—126. — [3]) Vergl. z. B. dieses Jahrb. 5, 401; 6, 373; 9, 352. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 42—49.

Wirkung kommt also von der Seifenbildung an der Berührungsfläche von Natronlauge und säurehaltigem Oel. Deshalb verhält sich auch flüssiges Paraffin, dem nur 0,3 Proc. Stearinsäure zugesetzt wurde, wie das käufliche Rüböl, es bildet dieselben Tropfen und Emulsionen. Es ist interessant, dafs nur die höheren Fettsäuren, von der Laurinsäure aufwärts, die Emulsion befördernd wirken. Durch die Verminderung der Oberflächenspannung wird auch das merkwürdige Verhalten der Seifenlösungen beim Kochen erklärt.

Stöchiometrie fester Stoffe.

Eine Arbeit Edm. van Aubel's[1]) über die Brechungsexponenten der Metalle zeigt, wie wenig nahe noch so manche Theorie der Wirklichkeit kommt. Der Verfasser hat aus Messungen Gladstone's an Salzlösungen die Brechungsexponenten von Metallen berechnet. In der folgenden Tabelle sind diese Resultate zusammengestellt mit den Werthen, welche Drude an den Metallen selbst gemessen hat. Ein Vergleich beider Zahlenreihen zeigt hoffnungslosen Mangel an Uebereinstimmung. Auch gilt für keine der beiden Reihen die Forderung der Kundt'schen Theorie, dafs das Product aus elektrischer Leitfähigkeit und Brechungsexponent constant sei:

	Brechungsexponenten in Salzlösungen für die Linien *A* und *Hα*	Brechungsexponenten nach Drude für rothes Licht
Aluminium	1,81 } für *A*	1,62
Antimon	2,37 } für *A*	3,17
Blei	2,36 } für *A*	1,97
Gold	2,00 für *Hα*	1,31
Cadmium	2,58 } für *A*	2,22
Kobalt	3,36 } für *A*	0,306
Kupfer	2,63 } für *A*	0,58
Magnesium	1,50 für *Hα*	0,40
Nickel	2,58 } für *A*	1,89
Platin	3,87 } für *A*	2,16
Quecksilber	2,30 } für *Hα*	1,87
Silber	2.23 } für *Hα*	0,203
Wismuth	2,84 für *A*	2,07
Zink	2,07 für *Hα*	2,36
Zinn	2,65 für *A*	1,66

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. 30, 565—566.

Die Auffassung, dafs die isomorphen Mischungen von den festen Lösungen als wesensverschieden zu trennen seien, hat F. W. Küster schon vor Jahren vertreten. Aus einer Arbeit G. Bodländer's [1]) über feste Lösungen ergiebt sich, dafs er dieser Auffassung im Gegensatz zu Fock beigetreten ist.

H. M. Dawson und P. Williams [2]) haben, um Umwandlungstemperaturen zu bestimmen, beim Natriumsulfat und beim Thoriumsulfat mit gutem Erfolge die Volumengewichte und Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen gemessen. Beim Natriumsulfat ergab die Dichte der Lösungen 32,4° als Umwandlungstemperatur, die Leitfähigkeit 32,5°. Die Umwandlung des Thoriumnonahydrats in das Tetrahydrat erfolgt nach der Leitfähigkeitsmethode bei 48°, dilatometrisch bestimmt bei 46,5° und densimetrisch gemessen bei 47,5°. (Roozeboom gab, wohl etwas zu niedrig, 43° an.) Die besten Zahlen werden natürlich diejenigen Methoden geben, bei welchen sich die beiden Curven unter möglichst wenig stumpfem Winkel treffen. Das kann aber von Fall zu Fall verschieden sein.

Bei der Temperatur, bei welcher zwei nur durch den Krystallwassergehalt verschiedene Salze neben einander existiren können, mufs auch ihre Löslichkeit gleich sein, weil ja zwei Systeme, die auf eine Art mit einander im Gleichgewicht sind, es auf jede Art sein müssen. Deshalb mufs auch bei dieser Temperatur die Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen beider Salze gleich sein, und man kann deshalb die Leitfähigkeit gesättigter Lösungen benutzen, um Umwandlungstemperaturen aufzusuchen. Das ist von Ernst Cohen [3]) mit gutem Erfolge für Zinksulfathexa- und -heptahydrat versucht worden. Er fand für diese beiden Salze die Umwandlungstemperatur 39,0°, was mit anderweitigen Bestimmungen leidlich übereinstimmt. Étard hatte seiner Zeit angegeben, dafs die Löslichkeitscurve von Kupfervitriol bei 56° einen Knick zeige. Denselben Knick zeigt nun auch die Leitfähigkeitscurve der gesättigten Lösungen bei 56°. Aus dieser Curve und aus der Leitfähigkeitscurve einer fünfprocentigen Zinkvitriollösung läfst sich die Curve des inneren Widerstandes des Daniellelementes construiren, wie sie von Carhardt seiner Zeit experimentell ermittelt wurde.

Die seit 50 Jahren bekannte Thatsache, dafs gewöhnliches Zinn in strenger Winterkälte zuweilen ohne sichtbaren Anlafs in ein graues Pulver zerfällt, ist von Ernst Cohen und C. van Eijk [4]) eingehend untersucht worden. Man hat früher die aller verschiedensten Erklärungen versucht, man hat z. B. das zerstörende Agens

---

[1]) Neues Jahrb. f. Mineralogie **99**, II, 181—187. — [2]) Proc. Chem. Soc. **15**, 211. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 164—175. — [4]) l. c. **30**, 601—622.

auch in an Schwefeldioxyd reichen Rauchgasen u. dergl. gesucht. Es hat sich nun ergeben, dafs es sich hier lediglich um eine umkehrbare, allotrope Umwandlung handelt, ganz wie z. B. bei der wechselweisen Umwandlung von rhombischem und monoklinem Schwefel. Die Umwandlungstemperatur liefs sich durch Potentialmessungen, wie auch auf dilatometrischem Wege ermitteln. Das Potential eines Elementes

graues Zinn | Pinksalz | weifses Zinn

wurde erst bei 20° Null, und derselbe Umwandlungspunkt wurde auch dilatometrisch bestimmt. Die hohe Lage des Umwandlungspunktes ist sehr überraschend, denn hiernach ist ja all unser Zinngeräth schon bei Zimmertemperatur im labilen (metastabilen) Gleichgewicht, also unterkühlt. Dafs es doch nicht in graues Zinn übergeht, liegt an der sehr kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit, die erst bei niederer Temperatur gröfser wird. Bei —48° geht diese Umwandlungsgeschwindigkeit durch ein Maximum. Durch Berührung mit Pinksalzlösung wird übrigens die Umwandlung sehr beschleunigt. Es kommt das daher, dafs bei niedriger Temperatur die Lösungstension des grauen Zinns immer kleiner wird, als die des weifsen. Die Verhältnisse der Lösungstensionen $P_w : P_g$ sind bei 20° = 1:1; bei 15° = 1,017:1; bei 10° = 1,043:1 und bei 5° = 1,067:1. Deshalb wird bei Temperaturen unter 20° direct graues Zinn durch weifses ausgefällt, wie ein edleres Metall durch ein unedleres. Dies ist der Grund der Begünstigung der „Umwandlung" durch Pinksalz. Diese Verhältnisse wurden von Ernst Cohen[1]) in einer Mittheilung „Eine neue Art von Umwandlungselement" erörtert. Da die beiden Formen des Zinns verschiedenes Volumengewicht haben, so mufs nothwendig die elektromotorische Kraft einer Kette

graues Zinn | Pinksalz | weifses Zinn

vom Drucke abhängig sein. Der Verfasser hat die Formel für diese Abhängigkeit aufgestellt und gedenkt sie experimentell zu prüfen.

W. Reinders[2]) hat eine sehr interessante Untersuchung über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid veröffentlicht. Die Fähigkeit beider Substanzen, aus dem Schmelzflusse Mischkrystalle zu bilden, ist keine sehr weitgehende, die Schmelzpunktcurve hat deshalb ein Minimum, das bei 215,5° liegt, während der Schmelzpunkt des reinen Bromides 236°, der des reinen Jodides 254° ist. Das Gemisch mit minimalem Schmelzpunkt enthält 60 Mol.-Proc. des Bromides. Aus der Gestalt der Schmelzpunktcurve geht her-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 623—627. — [2]) l. c. 32, 494—536.

vor, dafs es die Verbindung HgJBr, deren Existenz Oppenheim behauptete, wenigstens unter den hier herrschenden Bedingungen nicht giebt. Die Gestalt der Schmelzpunktcurve läfst erwarten, dafs die Schmelze nicht homogen erstarrt. Der Versuch bestätigt diesen Schlufs, der übrigens schon durch die Thatsache gestützt wird, dafs die Temperatur während des Erstarrungsprocesses fällt — ausgenommen natürlich bei der Mischung mit minimalem Schmelzpunkt, die ja nothwendig homogen erstarren mufs. — Auch die Mischkrystalle zeigen die Umwandlungserscheinungen des reinen Quecksilberjodides. Die Umwandlungsproducte liefsen sich optisch und durch Löslichkeitsbestimmungen ermitteln, die dilatometrische und thermische Methode hingegen versagte. Mit steigendem Bromidgehalt werden die Umwandlungstemperaturen immer niedriger, so dafs der des reinen Bromides sehr tief liegen müfste, jedoch wurde er nicht aufgefunden. Aus den Umwandlungserscheinungen kann man ableiten, dafs das Bromid sowohl im gelben wie im rothen Jodid in Gestalt einfacher Molekeln vorhanden ist. Das ist wieder ein Hinweis darauf, dafs physikalische Isomerie nicht auf verschiedene Molekeln zurückzuführen ist, sondern auf verschiedene Anordnung identischer Molekeln im Raume, auf Anordnung identischer Molekeln nach verschiedenen Punktsystemen. Die Lösungen der Mischkrystalle sind zwischen 0 und 50° immer reicher an Bromid, als die mit ihnen im Gleichgewicht stehenden gelben Mischkrystalle. Die Mischkrystalle lassen sich übrigens auch durch blofses mechanisches Zusammenreiben der Componenten herstellen. So geht z. B. das rothe Jodid in Mischkrystalle der gelben Form über, wenn man es bei geeigneter Temperatur mit entsprechenden Mengen des weifsen Bromids verreibt.

Eine analoge Untersuchung hat auch D. J. Hissink[1]) über die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und von Natriumnitrat mit Silbernitrat ausgeführt. Bei den beiden erstgenannten Salzen ist die Mischungsreihe aus dem Schmelzflufs nicht vollständig. Es bilden sich nur Krystalle von 0 bis 24 und von 85 bis 100 Mol.-Proc. Kaliumnitrat. Die Umwandlungstemperatur des Kaliumnitrats wird durch Zusatz von Natriumnitrat erniedrigt. — Ganz ebenso zeigt auch die Mischungsreihe von Silbernitrat und Natriumnitrat eine Lücke, indem nur Krystalle mit 0 bis 26 und mit 38 bis 100 Mol.-Proc. Natriumnitrat vorkommen. Die beiden Grenzzusammensetzungen existiren neben einander bei 217,5°. Der Umwandlungspunkt des Silbernitrats wird durch Natriumnitrat erniedrigt. Während bei dem Umwandlungspunkte des Silber-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 537—563.

nitrats dessen rhomboëdrische Krystalle in rhombische übergehen, konnten beim reinen Natriumnitrat rhombische Krystalle nicht nachgewiesen werden.

Die Vorstellungen über das Wesen des Umwandlungspunktes und was damit zusammenhängt, sind bei manchen Fachgenossen immer noch recht wenig geklärte, wie aus einer Arbeit hervorgeht, die J. H. Kastle und Mary E. Clark [1]) über die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf die allotropen Veränderungen des Quecksilberjodids veröffentlicht haben. Sie fanden nämlich, dafs die Farbe der Lösungen von Quecksilberjodid in nur zwei Alkylhaloiden röthlich, sonst immer gelb sei, und dafs beim Abkühlen stets gelbes Jodid herauskomme. Die falsche Annahme, dafs dann auch das „gelbe“ Jodid in Lösung sein müsse, führt sie dann zu dem falschen Schlusse, der Umwandlungspunkt müsse viel tiefer liegen, als in der Regel angenommen (128° resp. 126°). Sie übersehen eben, dafs es sich hier um einen einfachen Fall von physikalischer Isomerie handelt, dafs der Unterschied beider Formen also mit dem Gelöstwerden aufhört. Es ist deshalb auch nichts Wunderbares, dafs beim nur theilweisen Lösen der rothen Form beim Abkühlen neben den Resten der rothen Krystalle solche der gelben Form anschiefsen, dafs letztere aber von ersteren allmählich aufgefressen werden. Man beobachtet sehr oft das vorübergehende Auftreten labiler Formen, die später stabileren weichen.

Die verdünnten Lösungen.

Thomas Ewan [2]) hat eine Formel entwickelt, welche gestattet, auch bei concentrirten Lösungen den osmotischen Druck aus der Gefrierpunktserniedrigung zu berechnen. Um die Berechnung durchführen zu können, mufs an den Lösungen bestimmt werden: 1. der Gefrierpunkt; 2. die Verdünnungswärme; 3. der Temperaturcoëfficient der Verdünnungswärme; 4. die Volumenänderung bei der Verdünnung. Diese Bestimmungen wurden an sehr concentrirten Zuckerlösungen ausgeführt, die auf 1 g Zucker nur 1,38 bis 3,35 g Wasser enthielten. Hieraus konnte dann der von der Temperatur fast unabhängige Temperaturcoëfficient des osmotischen Druckes dieser Lösungen berechnet werden.

Wilder D. Bancroft [3]) hat sich mit der Hydratbildung in Lösung beschäftigt. Wenn ein sich dissociirendes Hydrat sich gleichzeitig elektrolytisch spaltet, so mufs bei fortschreitender Verdünnung nothwendig der Zerfall des Hydrats fortschreiten. Man könnte geneigt sein, die Abweichungen starker Elektrolyte vom

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 473—484. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 22—34. — [3]) The Journ. of Physical Chem. 3, 551—554.

Ostwald'schen Verdünnungsgesetz auf Hydratbildung zurückzuführen, jedoch läfst sich zeigen, dafs diese Annahme allein nicht genügt. Es wäre aber auch falsch, umgekehrt zu schliefsen, dafs die Elektrolyte, für welche das Verdünnungsgesetz gültig befunden wird, an ihrem nicht ionisirten Antheile nicht hydratisirt sein könnten. Auch die Ionen selbst könnten sich hydratisiren, und es sind Anzeichen dafür vorhanden, dafs das in manchen Fällen auch eintritt. Tritt es ein, so müssen bei constanter Wasserconcentration die hydratisirten zu den nicht hydratisirten Ionen in unveränderlichem Verhältnifs stehen. Secundäre Vorgänge können jedoch dieses Verhältnifs ändern, z. B. secundäre Ionisation.

W. Roberts-Austen[1]) hat interessante Versuche über die Diffusion in festen Körpern angestellt. Bei 251°, d. h. 75° unter dem Schmelzpunkte des Bleies, diffundirte Gold in Blei mit einer Geschwindigkeit von 0,023 cm am Tage hinein. Bei 18° aber war das Gold während vier Jahren nur 7 mm tief in das Blei eingedrungen, die Geschwindigkeit war also hier nur etwa ein Fünfzigstel so grofs.

Verwandtschaftslehre.

Thermochemie.

Alexander Galt[2]) hat Versuche über die Bildungswärme der Legirungen angestellt. Er löste einerseits die pulverisirten Legirungen, andererseits die gepulverten Componenten der Legirungen in Salpetersäure von 1,36 Vol.-Gew. und betrachtet die Differenzen der Wärmetönungen bei beiden Vorgängen als Bildungswärmen. Hierbei ist augenscheinlich vorausgesetzt, dafs

Kupfergehalt der Legirung Proc.	Bildungswärme cal.	Kupfergehalt der Legirung Proc.	Bildungswärme cal.
5,0	+ 4,5	38,4	+ 57,0
10,5	— 6,8	43,0	+ 55,0
16,0	— 23,0	45,5	+ 54,0
20,5	— 14,0	49,1	+ 51,0
25,1	+ 3,5	52,5	+ 49,0
26,5	+ 3,8	58,0	+ 42,0
29,8	+ 8,6	62,3	+ 35,0
30,0	+ 27,0	69,0	+ 27,0
33,0	+ 35,0	75,2	+ 20,0
34,5	+ 37,0	81,5	+ 16,0
38,0	+ 65,0	90,3	+ 11,0

[1]) Proc. Royal Soc. London 67, 101—105. — [2]) Philos. Mag. [5] 49, 405—410.

die Reaction der Säure mit der gepulverten Legirung und mit dem Pulver der Componenten ganz gleich verläuft. Ob das aber zutrifft, erscheint doch zum mindesten zweifelhaft. Der Verfasser theilt die in vorstehender Tabelle angegebenen Bildungswärmen mit.

Chemische Mechanik.

Der alte Satz, dafs die Krystallisationsgeschwindigkeit unterkühlter Flüssigkeiten der Unterkühlung proportional sei, ist bekanntlich mehrfach, wenn auch ohne genügende Begründung, angezweifelt worden. Harold A. Wilson[1]) hat sich nun von Neuem mit ihm beschäftigt. Er prüfte ihn am Salol, Benzoësäureanhydrid, Azobenzol und Benzophenon. Er kommt zu dem Schlufs, dafs die Krystallisationsgeschwindigkeit der Unterkühlung direct, der Viscosität umgekehrt proportional sei.

Sehr merkwürdige Beobachtungen über den Einflufs von Metallen auf die Hydrolyse von Zuckern und Estern hat O. Sulc[2]) gemacht. Fein vertheiltes Palladium verzögert die Inversion des Rohrzuckers durch Salzsäure und die Hydrolyse der Maltose durch Kochen mit Wasser. Ebenso wird die Spaltung von Amylacetat und von Isobutylacetat durch auf 100° erhitztes Wasser sehr verlangsamt, wenn Osmium, Palladium, Rhodium, Iridium, Silber oder Kupfer zugegen ist. Quecksilber hingegen übt kaum einen Einflufs aus, was man wohl nicht mit Unrecht dem flüssigen Aggregatzustande zuschreiben wird. Wie die Wirkung der Metalle im Uebrigen zu erklären ist, läfst sich einstweilen noch nicht sagen.

Eine merkwürdige Thatsache, die schon oft die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat, ist es, dafs bei Autooxydationen ein Theil des Sauerstoffs in Producte übergeführt wird, die ein höheres Oxydationspotential besitzen, als der Sauerstoff selbst, z. B. in Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und sich ähnlich verhaltende Körper. Wenn es nun auch keinem Zweifel unterliegt, dafs die Quelle der höheren Energie dieser Stoffe die Autooxydation ist, so ist doch diese Energieübertragung sehr auffallend. Sie kann ohne Zweifel nicht bei beliebigen, neben einander verlaufenden Reactionen eintreten, sondern sie ist nur dann denkbar, wenn die Reactionen untrennbar mit einander verbunden sind, wenn die Energie liefernde und die Energie aufnehmende Reaction an einander „gekoppelt" sind, wie W. Ostwald[3]) es nennt, der diese Erscheinungen näher beleuchtet hat. Wenn also z. B. bei der Oxydation des Phosphors Ozon entsteht, so ist das nur da-

---

[1]) Philos. Mag. [5] 50, 238—250. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 47—56. — [3]) Ibid. 34, 248—252.

durch möglich, dafs zunächst ein sauerstoffreicheres Zwischenproduct entsteht. Bei solchen „gekoppelten" Reactionen ist es augenscheinlich nothwendig, dafs die Mengen des schliefslichen Oxydationsproductes und des activirten Sauerstoffs zu einander in stöchiometrischer Beziehung stehen, was nicht der Fall zu sein brauchte, wenn die fraglichen Reactionen ohne verbindendes Glied neben einander herliefen. Das Experiment zeigt aber bekanntlich das Vorhandensein stöchiometrischer Verhältnisse.

Bekanntlich scheidet sich aus angesäuerten Thiosulfatlösungen Schwefel ab, jedoch nicht sofort, sondern erst nach längerer oder kürzerer Zeit. Es war von vornherein zu erwarten, dafs die Geschwindigkeit der Zersetzung des Thiosulfats von der Wasserstoffionenconcentration abhängen werde, und Hellmuth v. Oettingen[1]) hat bei einer diesbezüglichen Untersuchung diese Erwartung in der That bestätigt gefunden. Die Geschwindigkeit der Zersetzung wurde durch Messung der Zeit ermittelt, welche vom Zusatz der Säure bis zum Sichtbarwerden der Schwefelabscheidung verflofs. Ist y diese Zeit, x die Concentration der Wasserstoffionen, A und b Constante, so ergab sich:

$$y = \frac{1}{A \log (1 + b x)}.$$

Es zeigte sich, dafs bei den verschiedenen Säuren die Natur des Anions ganz ohne Einflufs ist, nur die Concentration der Wasserstoffionen ist das Ansschlaggebende. Interessant ist, dafs Natriumsulfit verzögernd wirkt. Es kommt das zum Theil sicher daher, dafs die Sulfitionen Wasserstoffionen fortfangen, zum Theil aber auch wohl daher, dafs der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow SO_3'' + S$ umkehrbar ist. Nebenreactionen, die die Untersuchung stören, verhindern aber eine endgültige Entscheidung hierüber.

C. Engler[2]) hat seine Untersuchungen[3]) über Activirung des Sauerstoffs und Autoxydation weiter fortgesetzt. Auch beim Terpentinöl und einigen anderen ungesättigten Verbindungen läfst sich die Beobachtung machen, dafs nur die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs auf das Terpentinöl übergeht, die andere Hälfte aber auf andere, mit dem Terpentinöl gemischte oxydabele Stoffe. Es läfst sich das so erklären, dafs der die Autoxydation herbeiführende Stoff den Sauerstoff als Molekel addirt, wodurch eine superoxydartige Verbindung —O—O— entsteht, die dann die Hälfte des Sauerstoffs leicht wieder abgiebt, wodurch entweder freier Sauerstoff auftritt oder andere Stoffe oxydirt werden. Die Addition des molekularen Sauerstoffs kann entweder durch Vermittelung einer

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 1—38. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1090—1096; 1097—1109 u. 1109—1111. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 1899, S. 65.

Doppelbindung oder durch labilen Wasserstoff erfolgen, wobei dann auch Wasserstoffsuperoxyd entstehen kann. Ob das Superoxyd zur Beobachtung gelangt, ist natürlich eine Frage der Geschwindigkeiten. Addirt sich der molekulare Sauerstoff schnell, während das so entstehende Superoxyd nur langsam zerfällt, so wird sich das Superoxyd als Zwischenproduct natürlich fassen lassen, anderenfalls aber nicht. Wenn es gelingt, die Zersetzung des Zwischenproductes künstlich aufzuhalten, so wird es zuweilen möglich sein, dasselbe nachzuweisen, während es sonst wegen zu schnellen Zerfalls sich der Beobachtung entzieht. So kann man z. B. die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Verbrennung von Wasserstoff in Luft sehr schön dadurch nachweisen, dafs man die Flamme stark abkühlt, weil in der heifsen Flamme das Superoxyd sofort zersetzt wird. Die Abkühlung erreicht man entweder dadurch, dafs man sich die Wasserstoffflamme auf einer Wasserfläche ausbreiten läfst, oder dafs man sie gegen ein Eisstückchen leitet. In beiden Fällen erhält man reichliche Wasserstoffsuperoxydreaction. Auch beim Verbrennen von Kohlenoxyd, Natrium und Magnesium läfst sich durch diesen Kunstgriff die Bildung des Superoxyds nachweisen.

Wenn ein aus zwei Flüssigkeiten bestehendes Gemenge von der einen Flüssigkeit x Mole, von der anderen $1-x$ Mole enthält, so ist nach Margules die Zusammensetzung des Dampfes durch die Differentialgleichung

$$\frac{d\,ln\,p_1}{d\,ln\,x} = \frac{d\,ln\,p_2}{d\,ln\,(1-x)}$$

gegeben, wenn p_1 und p_2 die Theildrucke der beiden Flüssigkeiten sind. Diese Gleichung ist von Jan v. Zawidzki[1]) eingehend geprüft worden. Die folgenden Flüssigkeitsgemische gelangten zur Untersuchung: Benzol und Kohlenstofftetrachlorid; Benzol und Aethylenchlorid; Kohlenstofftetrachlorid und Aethylacetat; Kohlenstofftetrachlorid und Jodäthyl; Aethylacetat und Jodäthyl; Essigsäure und Benzol; Essigsäure und Toluol; Pyridin und Wasser; Schwefelkohlenstoff und Methylal; Schwefelkohlenstoff und Aceton; Chloroform und Aceton; Aethylenbromid und Propylenbromid. Diese Flüssigkeitspaare wurden in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt und fractionirt destillirt, wobei ein elektrisch erhitzter Platindraht Siedepunktsverzögerungen verhinderte. Die Mischungen wurden im Thermostaten durch Aenderung des Druckes zum Kochen gebracht, die Analyse der Destillate erfolgte auf optischem Wege durch Bestimmung des Brechungsvermögens mit Hülfe des Pulfrich'schen Totalreflectometers an der Hand empi-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 129—203.

risch ermittelter Tabellen. Obige Formel bestätigte sich sehr gut, auch bei den Flüssigkeiten mit anomaler Dampfdichte, wie Essigsäure.

Hans Euler[1]) hat eine recht interessante Untersuchung ausgeführt über die Löslichkeit von Aethylacetat in wässerigen Salzlösungen. Die Löslichkeit von Aethylacetat in Wasser wird durch Salze ganz allgemein heruntergedrückt. Die Wirksamkeit der Salze ist verschieden, die Reihenfolge ihrer Wirksamkeit ist aber dieselbe, wie die auf die Löslichkeitsverminderung der Gase. Auch steigt, wie bei den Gasen, die äquivalente Löslichkeitsverminderung mit der Verdünnung des Salzes. Für weittragende Schlüsse ist das Versuchsmaterial noch etwas dürftig, es wäre wohl lohnend, dasselbe noch beträchtlich zu vermehren. Vor der Hand scheint es, dafs die procentische äquivalente Löslichkeitserniedrigung jedes Salzes um so gröfser ist, je löslicher der aufzunehmende Körper ist. Die Löslichkeitserniedrigung, welche durch die Salze und gewisse schwache Elektrolyte hervorgerufen wird, dürfte ihre Ursache haben in der Volumencontraction des Lösungsmittels resp. in der Vergröfserung des inneren Druckes in demselben.

R. Gahl[2]) hat das Verdampfen verdünnter Salzsäuren eingehend sowohl theoretisch als auch experimentell studirt. Bekannte Mengen von Knallgas wurden zunächst durch die zu untersuchenden Lösungen und dann durch Wasser geleitet, aus dessen Leitfähigkeitszunahme die sehr kleinen, übergeführten Salzsäuremengen mit gröfster Genauigkeit abgeleitet werden konnten. Es konnten so noch Drucke von 0,001 mm Quecksilber gemessen werden, womit aber noch nicht die untere Grenze erreicht wurde. Die Werthe, welche der Verfasser für die Partialdrucke des Chlorwasserstoffs gefunden hat, stimmen mit den Werthen gut überein, welche sich nach einer von ihm entwickelten thermodynamischen Formel berechnen, wobei die Wasserdampfdrucke benutzt wurden, welche sich aus den Roloff'schen Gefrierpunktsmessungen ableiten lassen. — Weiter wurden auch die Erscheinungen discutirt, welche bei der Destillation einer Ammoniumchloridlösung auftreten. Es läfst sich der Zusammenhang zeigen zwischen dem Druck des Ammoniaks und der Salzsäure über einer solchen Lösung.

In früheren Zeiten haben constant siedende Flüssigkeitsgemische zuweilen insofern Verwirrung angerichtet, als sie irrthümlich als chemische Verbindungen („Hydrate" der Salzsäure u. s. w.) angesprochen wurden. Fachgenossen, die weniger Gelegenheit hatten, mit den Forschungsresultaten der allgemeinen Chemie in Berührung zu kommen, verfallen zuweilen wohl auch noch heutigen Tages

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 360—369. — [2]) Ibid. 33, 178—214.

solchen Irrthümern. Es ist deshalb dankenswerth, dafs Garnett Ryland[1]) in einer Arbeit „Beitrag zum Studium flüssiger Gemische von constantem Siedepunkte“ gezeigt hat, dafs solche Gemische gar nicht zu den Seltenheiten gehören. Vielmehr lieferten von 80 untersuchten Mischungen mehr als die Hälfte, nämlich 45, derartig constant siedende Gemische. Zum Ueberflufs zeigte er auch noch in bekannter Weise, dafs hier in der That nur Mischungen, und keine Verbindungen vorliegen. Eigentlich sollten ja diese Verhältnisse in der elementaren Vorlesung über Experimentalchemie erschöpfend behandelt werden und dem entsprechend auch in den elementaren Lehrbüchern abgehandelt werden.

Das interessante Phänomen der Schichtenbildung in wässerig-alkoholischen Lösungen ist von B. R. de Bruyn[2]) nochmals eingehend studirt worden. Die untersuchten Systeme waren: Ammoniumsulfat, Aethylalkohol und Wasser; Kaliumcarbonat, Methylalkohol und Wasser; Kaliumcarbonat, Aethylalkohol und Wasser; Natriumsulfat, Aethylalkohol und Wasser. Im Allgemeinen können sich zwei verschiedene, flüssige Schichten nur bei höheren Temperaturen ausbilden, bei fallender Temperatur werden die Schichten in der Zusammensetzung immer ähnlicher, bei einer ganz bestimmten Temperatur werden sie identisch und die Schichtenbildung verschwindet. So ist z. B., wenn Ammoniumsulfat, Aethylalkohol und Wasser mit einander in Berührung sind, der Zusammenhang zwischen Temperatur und Zusammensetzung der Schichten der folgende:

Stoff	50°		9°		8°
	obere Schicht Proc.	untere Schicht Proc.	obere Schicht Proc.	untere Schicht Proc.	
Wasser	34,3	54,8	58,5	59,4	keine
Alkohol	64,5	4,1	27,0	16,8	Schicht-
Ammoniumsulfat	1,2	41,1	14,5	23,8	bildung

Die kritische Temperatur der Schichtbildung ist natürlich für verschiedene Systeme ganz verschieden. Für Kaliumcarbonat, Methylalkohol und Wasser z. B. ist diese Temperatur — 35°; für Kaliumcarbonat, Aethylalkohol und Wasser liegt sie sogar so tief, dafs sie gar nicht erreicht werden konnte. Der Umwandlungspunkt des Glaubersalzes wird durch steigenden Alkoholzusatz immer tiefer

[1]) Amer. Chem. Journ. 22, 384—396. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 63—115.

heruntergedrückt. Während er in Berührung mit rein wässeriger Lösung bei 32,5° liegt, liegt er bei 10°, wenn die Lösung aus 76 Proc. Alkohol und 24 Proc. Wasser besteht. Es sind dann nur 0,02 Proc. Salz gelöst. — Wenn das Salz als feste Phase fehlt, können noch ganz bestimmte Erscheinungen durch Temperaturänderung auftreten. Eine wässerig alkoholische Lösung von Ammonsulfat mit höherem Alkoholgehalt entmischt sich z. B. beim Erwärmen, während umgekehrt eine solche mit kleinerem Alkoholgehalt sich beim Abkühlen entmischt. Um sich eine solche Lösung, die zur Demonstration geeignet ist, herzustellen, löst man in $30^1/_2$ proc. Alkohol 15,4 Proc. Ammonsulfat auf. Diese Lösung ist zwischen 22,4° und 39° homogen, sie zerfällt aber sowohl bei höherer als auch bei niederer Temperatur in zwei Schichten. Andere Lösungen zeigen Analoges. Vom Kaliumcarbonat konnte die Existenz der Hydrate $2K_2CO_3 . 3H_2O$ und $K_2CO_3 . 2H_2O$ nachgewiesen werden, das Natriumsulfathydrat, $Na_2SO_4 . H_2O$, aber existirt nicht.

Während es sehr viele organische Flüssigkeiten oder wässerige Lösungen organischer Stoffe giebt, die mit wässerigen Lösungen anorganischer Substanzen getrennte Schichten bilden, so ist nur ein einziger Fall bekannt, wo es nach G. S. Newth [1]) gelingt, bei Anwendung wässeriger Lösungen anorganischer Stoffe Schichtenbildung herbeizuführen. Eine gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat und von starkem Ammoniak (Vol.-Gew. 0,880) schichten sich bei gewöhnlicher Temperatur. Bei steigender Temperatur ist die wechselseitige Löslichkeit gröfser, bis bei 43° Mischung in allen Verhältnissen erfolgt. Durch Wasserzusatz wird natürlich auch die gegenseitige Löslichkeit erhöht, so dafs durch 13 Proc. Wasser der Mischungspunkt auf 10°, durch 18 Proc. Wasser aber auf 0° heruntergeht. Beim Abkühlen unter die kritische Temperatur erfolgt die Entmischung sofort unter Trübung. Starke Lösungen von Triäthylamin, Trimethylamin und vielen anderen organischen Basen verhalten sich übrigens bekanntlich wie die concentrirte Ammoniaklösung.

Es war seiner Zeit von Ostwald angegeben worden, dafs rothes und gelbes Quecksilberoxyd identisch seien [2]). Ernst Cohen [3]) hat nun ermittelt, dafs ein Element

Hg | HgO roth | Kalilauge | HgO gelb | Hg

eine genau mefsbare Spannung von 0,685 Millivolt besitze, beide Stoffe also verschieden seien. Auch der Temperaturcoëfficient der

[1]) Proc. Chem. Soc. 16, 87. — [2]) Dieses Jahrbuch 1895, S. 37 f. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 69—79.

Spannung konnte bestimmt werden und aus ihm berechnet sich die Wärmetönung:

$$HgO \text{ gelb} \longrightarrow HgO \text{ roth} - 88{,}2 \text{ cal.}$$

Hiergegen macht nun W. Ostwald[1]) geltend, dafs aus der elektromotorischen Messung Cohen's zunächst weiter nichts folge, als die verschiedene Löslichkeit des rothen und des gelben Quecksilberoxyds. Diese kann allerdings auf chemischer Verschiedenheit beider Stoffe beruhen, aber auch darauf, dafs dem gelben Oxyde nur in Folge äufserst feiner Vertheilung eine gröfsere Löslichkeit zukommt, als dem stofflich gleichen, aber verhältnifsmäfsig grobkörnigen rothen Oxyde. Auf diesen Einflufs des Feinheitsgrades hatte Ostwald früher schon hingewiesen, er ist ja übrigens auch durch Sublimationserscheinungen u. dergl. längst bekannt. Dafs es sich hier in der That um die fragliche Erscheinung handelte, konnte sogar direct bewiesen werden; denn die Löslichkeit des rothen Oxyds wurde durch immer feineres Zerreiben des letzteren immer gröfser und gröfser, ja schliefslich sogar noch etwas gröfser als die des gewöhnlichen gelben Oxyds. Es ist hiermit zum ersten Male ein quantitativer Beweis erbracht, für den Einflufs der Oberflächenenergie auf das chemische Gleichgewicht.

Ueber die Entstehung des Anhydrits ist schon viel geschrieben und gestritten worden. Nothwendig ist jedenfalls, dafs sich der Anhydrit in einer Umgebung ausscheiden mufs, welche einen kleineren Dampfdruck besitzt als Gyps, da sonst stets letzterer auftreten würde. Man hat deshalb die folgenden Hypothesen aufgestellt: 1. der Anhydrit entsteht in einer mit Natriumchlorid gesättigten Lösung bei höherer Temperatur (Theorie von Hoppe-Seyler und G. Rose); 2. der Anhydrit entsteht bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirten Lösungen von Magnesiumchlorid und Calciumchlorid (Theorie von Posepny); 3. der Anhydrit entsteht aus gesättigten Chlornatriumlösungen bei Zimmertemperatur (Theorie von Roth). H. Vater[2]) hat diese Frage experimentell zu entscheiden versucht. Bei der Krystallzucht — durch Diffusion und Verdunstenlassen — entstand bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösungen von Chlornatrium, von Chlormagnesium und von Chlornatrium mit Chlormagnesium stets nur Gyps. Wurden die Lösungen auf 40 bis 45° erwärmt, so trat sowohl bei directer Fällung als auch bei sehr langsamer Krystallzucht durch Diffusion — der Versuch dauerte fünf Monate lang — immer das Sulfat, $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$ (5,8 bis 6,2 Proc. Wasser) auf, niemals aber Anhydrit, der wohl eine noch höhere Temperatur verlangt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 495—503. — [2]) Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. d. Wissensch. 17, 18, 269—294; Separat vom Verf.

Während Silber im Allgemeinen als „edles Metall" von Säuren (bei Ausschlufs von Oxydationsmitteln) nicht angegriffen wird, so löst es sich bekanntlich in Jodwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung auf. Diese Thatsache wird unter Hinzuziehung des Massenwirkungsgesetzes dadurch erklärt, dafs in Folge der grofsen Schwerlöslichkeit des Jodsilbers die Silberionen einerseits sehr vollständig aus der Lösung verschwinden, während andererseits auch der Wasserstoff durch sein Entweichen als Gas sich nur mit Atmosphärendruck an dem umkehrbaren Vorgange betheiligen kann. Nun läfst sich Silber auch in Bromwasserstoff durch Fortpumpen oder Fortkochen des Wasserstoffs unter Wasserstoffentwickelung löslich machen, umgekehrt mufs es auch einen gewissen minimalen Druck des Wasserstoffs geben, der gerade die Auflösung des Silbers in Jodwasserstoff zum Stillstand bringt, während jeder noch gröfsere Druck sogar umgekehrt aus Wasserstoff und Jodsilber Jodwasserstoff und Silber entstehen läfst. Es besteht ein kritisches Verhältnifs für die Concentration der Wasserstoffionen und der Silberionen in der Lösung zu einander. H. Danneel[1]) hat die hier eintretenden Gleichgewichte theoretisch berechnet und experimentell studirt, überall ergab sich volle Uebereinstimmung von Theorie und Erfahrung.

Schon mehrfach sind die Kennzeichen erörtert worden, durch welche sich Racemkörper von Gemischen rechts und links drehender Körper unterscheiden[2]). In einer Arbeit „Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden" geht J. H. Adriani[3]) nochmals auf diesen Gegenstand ein. Krystallographische Uebereinstimmungen zwischen activen und inactiven Formen ist kein sicheres Kennzeichen für die auf Isomorphie der Antipoden beruhende Pseudoracemie. Auch das Volumengewicht bildet keinen sicheren Anhalt für die Beurtheilung der Frage, ob Racemie vorliegt, weil auch Pseudoracemie nicht ausgeschlossen ist, wenn der inactive Krystall ein anderes Volumengewicht hat als die activen Componenten. — Der Schmelzpunkt des inactiven Körpers giebt für sich allein auch noch keinen Aufschlufs. Schmilzt dieser Körper höher oder ebenso hoch, wie die activen Componenten, so kann er racemisch oder pseudoracemisch sein, nicht aber ein Conglomerat; schmilzt er aber niedriger, so kann er racemisch, pseudoracemisch oder ein Conglomerat sein. Einen sicheren Schlufs kann man aus Schmelzpunktbestimmungen nur dann ziehen, wenn man die ganze Schmelzpunktcurve für Mischungen wechselnder Zusammensetzung darstellt. Wenn die ganze Schmelzpunktcurve stetig verläuft, gleichgültig, ob mit einem Maximum oder mit

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 293—295. — [2]) Dieses Jahrbuch 1898, S. 21 u. 119. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 453—476.

einem Minimum, so liegen nur Mischkrystalle vor. Setzt sich die Curve aus zwei Stücken zusammen, die sich da treffen, wo die Mischung aus gleichen Mengen Rechts- und Linksverbindung besteht, so ist dieser Schnittpunkt ein eutektischer Punkt und die Krystallisation ein mechanisches Conglomerat. Liegt aber wirklich ein Racemkörper vor, so setzt sich die Schmelzpunktcurve aus vier Theilen zusammen, deren beide mittleren sich in einem Maximum schneiden, das den Schmelzpunkt des Racemkörpers darstellt. — Wenn auch diese Ausführungen im Grunde nichts Neues enthalten, so sind sie doch dankenswerth, insofern den der allgemeinen Chemie ferner stehenden Fachgenossen diese an sich so einfachen und nothwendigen Beziehungen erfahrungsgemäfs immer noch sehr schwer verständlich sind.

W. Müller[1]) hat die Aenderung des Umwandlungspunktes von Ammoniumnitrat durch Kaliumnitrat studirt. Aus den Beobachtungen berechnet der Verfasser im Anschlufs an Rothmund[2]), dafs sich die Molekeln des Kaliumnitrats in den festen Phasen, welche oberhalb und unterhalb von 32° die stabilen sind, zu einander verhalten wie 4:3, dafs dem entsprechend auch die Formeln des krystallinischen Ammoniumnitrats $(NH_4NO_3)_4$ und $(NH_4NO_3)_3$ seien. Der Referent hält es für viel wahrscheinlicher, dafs das Verhältnifs in Wahrheit 1:1 ist und dafs dem Ammoniumnitrat dem entsprechend in beiden Formen dasselbe Molekulargewicht zukommt, indem ein Fall von einfacher physikalischer Isomerie vorliegt.

Darüber, ob die colloidalen Lösungen wirkliche Lösungen, oder nur Suspensionen seien, gehen die Meinungen immer noch aus einander. Es giebt eine ganze Reihe von Thatsachen, aus denen man schliefsen mufs, dafs die colloidalen Stoffe in der That nur suspendirt seien. Hierher gehört namentlich das optische Verhalten der Colloidlösungen, welche das Licht reflectiren und polarisiren. Richard Zsigmondy[3]) wendet nun hier ein, dafs diese Reflexion von gröberen Partikeln herrühren könne, die in der eigentlichen Colloidlösung suspendirt seien. Wenn man aber zugiebt, dafs diese Lösungen suspendirte Körper enthalten, so wird man fragen, wo da die Grenze zu ziehen ist zwischen dem suspendirten und dem „gelösten“ Colloid. Colloidal „gelöste“ Stoffe haben nun zwar, was besonders vom Silber bekannt ist, einen gröfseren Energieinhalt, als die Stoffe in fester Form, es ist in dieser Hinsicht aber auch daran zu erinnern, dafs sehr fein pulverisirten Stoffen ein gröfserer Energieinhalt zukommt im Vergleich zu den nur grob pulverisirten Stoffen. Es scheint, dafs man

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 354—359. — [2]) Dieses Jahrbuch 1898, S. 17. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 63—73.

einstweilen gut thun wird, sich den „colloidalen Lösungen" mit ihren unheimlich hohen Atomgewichten gegenüber etwas mifstrauisch zu verhalten.

Es ist bekannt, dafs manche Elektrolyte mit Nichtelektrolyten additionelle Doppelverbindungen geben, es ist aber nicht bekannt, ob sich diese Verbindungen auch bilden, wenn die Componenten in wässeriger Lösung zusammentreffen. A. Hantzsch[1]) hat diese Frage durch Leitfähigkeitsmessungen zu entscheiden gesucht; denn wenn sich die Nichtelektrolyte an die Ionen des Elektrolyten anlagern, so mufs deren Beweglichkeit kleiner werden, die Leitfähigkeit also zurückgehen. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien, sowie die starken Säuren und Basen sind in wässeriger Lösung gegen Harnstoff und Thioharnstoff fast ganz indifferent, gegen kleinere Mengen von Alkohol, Aether, Aceton, Urethan, Pyridin und Ammoniak ziemlich unempfindlich, so dafs hier die Bildung der Complexe sicher nicht oder nicht nennenswerth erfolgt. Silbernitrat aber, dessen Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen bekannt ist, verliert durch Pyridin und Thioharnstoff bis zu 30 Proc. seiner Leitfähigkeit. Der Verfasser hält mit Werner das Silberion für eine Verbindung des Silberatoms mit Wasser, $Ag(H_2O)_n$, dieses soll bei Pyridinzusatz übergehen in das Ion $Ag(H_2O)_m(Py)_x$. Wenn schon auf Grund anderer Thatsachen zu bezweifeln ist, dafs Hydratation in wässeriger Lösung häufig ist, so scheint dem Referenten gerade auch das Hantzsch'sche Messungsresultat gegen das Ion $Ag(H_2O)_n$ zu sprechen. Wir wissen von den organischen Ionen her, dafs Vergröfserung des Ions die Wanderungsgeschwindigkeit nur beeinflufst, so lange die Ionen noch klein sind, von einer gewissen Gröfse an ändert weitere Vergröfserung die Wanderungsgeschwindigkeit nicht mehr. Wenn also in dem Ausdruck $Ag(H_2O)_n$ der Index n einigermafsen grofs ist, so kann eine Hinzufügung von $(Py)_x$ die Beweglichkeit nicht mehr beeinflussen. Der von Hantzsch gefundene grofse Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeit von $Ag(H_2O)_n$ und $Ag(H_2O)_m(Py)_x$ deutet deshalb darauf hin, dafs in dem Ausdruck $Ag(H_2O)_n$ das n gleich Null ist, d. h., das Silberion ist nicht mit Wasser verbunden.

Wenn man Jodwasserstoffsäure mit fein vertheiltem Silber schüttelt, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung Jodsilber, jedoch, wenn der Wasserstoff am Entweichen verhindert wird, nur bis zu einem gewissen Gleichgewicht (s. o. S. 20). Dieses Gleichgewicht kann umgekehrt auch erreicht werden, wenn man Jodsilber mit Wasserstoff schüttelt. H. Danneel[2]) hat dieses Gleich-

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 20, 332—340. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 415—444.

gewicht zwischen Silber, Wasserstoff, Jodsilber und Jodwasserstoff näher studirt. Verlauf und Stand der Reaction lassen sich durch Leitfähigkeitsbestimmungen messend verfolgen. Das Gleichgewicht konnte von beiden Seiten her nahezu erreicht werden und die Geschwindigkeit der Reaction war gut meſsbar. Der Verfasser kommt auf Grund seiner Messungen zu dem Resultat, daſs sich gar nicht der gewöhnliche, molekulare Wasserstoff H_2 an der Reaction betheilige, sondern dessen Spaltungsproducte, die freien Wasserstoffatome. Leider ist versäumt worden, den Wasserstoff bei verschiedenen Concentrationen anzuwenden, was für die Beurtheilung sehr zweckmäſsig gewesen wäre. Das Verhältniſs der Geschwindigkeitsconstanten wurde gleich den Gleichgewichtsconstanten gefunden. Der Verfasser berechnet aus seinen Messungen die Löslichkeit des Jodsilbers gleich $0{,}567 . 10^{-8}$, während Gordwin $0{,}97 . 10^{-8}$, Küster und Thiel $1{,}05 . 10^{-8}$ und Specketer $1{,}7 . 10^{-8}$ fanden.

Im vorigen Jahre [1]) hat O. Boudouard [2]) Versuche über das Gleichgewicht zwischen Kohle, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bei 650 und 800° angestellt. Jetzt hat er aus den dort mitgetheilten Resultaten mit Hülfe bekannter Gesetzmäſsigkeiten die Gleichgewichte auch für andere Temperaturen berechnet und so folgende interessante Tabelle erhalten:

Celsiusgrade	Procente	
	CO_2	CO
450	98	2
500	95	5
600	77	23
650 (gefunden)	61	39
760	42	58
800 (gefunden)	10	90
900	3,5	96,5
925 (gefunden)	4	96
1000	0,7	99,3
1050	0,4	99,6

Diese Tabelle ist sehr lehrreich und verdient volle Beachtung hinsichtlich der möglichen Ausnutzung der Heizmaterialien. Die Gefahr des Heizwerthverlustes durch Bildung von Kohlenoxyd wird also um so gröſser, je höher die Temperatur im Verbrennungsraume ist.

---

[1]) Dieses Jahrbuch 1899, S. 49. — [2]) Compt. rend. 130, 132—134.

Die schon mehrfach studirten Verhältnisse, welche beim Erstarren isomorpher Mischungen eintreten, sind von H. W. Backhuis Roozeboom[1]) von thermodynamischem Standpunkte aus von Neuem erörtert worden. Die paarweisen Mischungen, welche zu einer continuirlichen Reihe von Mischkrystallen zu erstarren vermögen, müssen einem der folgenden drei Typen angehören. Der erste Typus ist dadurch charakterisirt, dafs die Erstarrungspunkte aller Mischungen zwischen den Erstarrungspunkten der beiden Componenten liegen. In diesem Falle haben die zuerst auftretenden Krystalle einen gröfseren Gehalt an der höher schmelzenden Componente, als die zurückbleibende (also auch die ursprüngliche) Schmelze. Es reichert sich in der Schmelze der Bestandtheil an, durch dessen Zusatz der Schmelzpunkt erniedrigt wird. Wenn die Componenten möglichst vollständig isomorph sind und auch gleichen Schmelzpunkt haben, werden auch alle Mischungen denselben Schmelzpunkt aufweisen. Der zweite Typus ist dadurch charakterisirt, dafs die Erstarrungscurve ein Maximum aufweist. Nur in diesem Maximum sind Krystalle und Mutterlauge gleich zusammengesetzt, die Schmelze erstarrt homogen. Bei allen anderen Temperaturen ist auf der einen Seite des Maximums die Schmelze reicher an der einen Componente, auf der anderen Seite reicher an der anderen Componente als die ursprüngliche Mischung, also auch als die coëxistirenden Mischkrystalle. Beim dritten Typus ist die Schmelzpunktcurve durch ein Minimum charakterisirt. Auch in diesem Minimum erstarrt die Schmelze homogen. Bei dem zweiten und dritten Typus hat die Schmelze rechts und links vom Maximum resp. Minimum im Vergleich zu den coëxistirenden Mischkrystallen einen gröfseren Gehalt an dem Bestandtheile, durch dessen Zusatz der Schmelzpunkt heruntergedrückt wird. — Diejenigen Stoffpaare, die in ihren isomorphen Mischungsreihen Lücken aufweisen, gehören einem von zwei verschiedenen Typen an, je nachdem die Erstarrungscurve einen Umwandlungspunkt oder einen eutektischen Punkt hat. Hier, sowie auch in dem Falle, dafs zweierlei Krystalle aus der Schmelze krystallisiren, gilt immer der Satz, dafs sich in der zurückbleibenden Schmelze immer diejenige Componente anreichert, durch deren Zusatz der Schmelzpunkt der Mischung erniedrigt wird. — Wie man sieht, haben sich viele der hier erhaltenen Resultate schon anläfslich der ersten Bearbeitung des Schmelzpunktes isomorpher Mischungen durch F. W. Küster ergeben[2]). — In einer weiteren Arbeit hat H. W. Backhuis-Roozeboom[3]) die Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen besprochen. Auch hier lassen sich verschiedene, scharf getrennte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 385—412. — [2]) Dieses Jahrbuch 1891, S. 19 u. 20. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 413—429.

Typen unterscheiden, je nachdem continuirliche oder discontinuirliche Reihen von Mischkrystallen oder aber überhaupt verschiedene Arten von Krystallen auftreten.

Zu den vorstehend besprochenen Ableitungen Roozeboom's finden sich Beispiele in einer Arbeit C. van Eyk's[1]) „Ueber die Bildung und Umwandlung der Mischkrystalle von Kaliumnitrat und Thalliumnitrat". Diese beiden Salze geben eine unvollständige Mischungsreihe. Das Kaliumnitrat schmilzt bei 339°, das Thalliumnitrat bei 206°. Zwischen diesen beiden Temperaturen und 182° erstarren die Gemische mit Null bis 100 Mol.-Proc. Kaliumnitrat. Eine Schmelze mit 31 Proc. Kaliumnitrat erstarrt bei 182° eutektisch, sie scheidet ein Conglomerat von zwei verschiedenen Mischkrystallen aus, deren einer 20, der andere 50 Proc. Kaliumnitrat enthält. Die Mischungen mit 50 bis 100 Proc. Thalliumnitrat erstarren bei 182 bis 206°, und zwar mit Ausnahme der eutektischen inhomogen. — Die aus den Schmelzen gebildeten Krystalle sind zunächst rhomboëdrisch, beim Abkühlen aber krystallisiren sie um und werden rhombisch. Beim Thalliumnitrat erfolgt dies bei 144°, durch steigenden Zusatz von Kaliumnitrat geht der Umwandlungspunkt schliefslich auf 133° herunter. Das reine Kaliumnitrat verwandelt sich bei 129°, sein Umwandlungspunkt fällt durch Thalliumnitrat bis auf 108$^1/_2$°. Diese Umwandlungen erfolgen nicht plötzlich (wie bei reinen Stoffen), sondern sie erstrecken sich über ein gewisses Temperaturintervall. Die Conglomerate beider Arten rhomboëdrischer Mischkrystalle gehen bei der Abkühlung bei 133° über in ein Gemisch rhombischer und rhomboëdrischer Krystalle, bei 108$^1/_2$° aber tritt ein Conglomerat nur rhombischer Mischkrystalle auf.

In einer zweiten Arbeit über reciproke Salzpaare haben W. Meyerhoffer und A. P. Saunders[2]) die Gleichgewichtserscheinungen reciproker Salzpaare bei gleichzeitiger Anwesenheit seines Doppelsalzes behandelt. Es stellte sich zunächst heraus, dafs es zu Unzulänglichkeiten führt, multiple Punkte lediglich nach der Zahl der bei ihnen überhaupt auftretenden Phasen zu classificiren, indem nicht sowohl die Zahl der Phasen, als vielmehr die Art der Umwandlung mafsgebend ist. So kann es vorkommen, dafs der Zahl der vorhandenen Phasen nach ein Punkt z. B. ein Sextupelpunkt ist, während ihn seine Eigenschaften nur als Quadrupelpunkt charakterisiren. Hier soll als Beispiel für derartige Verhältnisse nur die Kryohydratisirung des Chlorkaliums kurz besprochen werden. Vier Phasen sind vorhanden: Salz, Eis, Lösung, Dampf, also scheinbar ein Quadrupelpunkt. Entwirft man nun ein Drucktemperaturdiagramm, so erhält man vier in dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 430—459. — [2]) Ibid. 31, 370—389.

Punkte zusammentreffende Curven: 1. Eis-Salz-Dampf, 2. Salz-Eis-Lösung, 3. Eis-Lösung-Dampf und 4. Salz-Lösung-Dampf. 1. und 3. sind nun aber in Wahrheit nur Theile eines Curvenzuges, was daher kommt, dafs das Chlorkalium praktisch ganz unflüchtig ist. Bei den echten Quadrupelpunkten, z. B. bei dem Umwandlungspunkte des Glaubersalzes, kommt derartiges nicht vor, hier ist keine Druckcurve die Verlängerung der anderen. — Welch grofsen Nutzen derartige eindringende Betrachtungen über die Gleichgewichtsverhältnisse verschiedener Salze mit der Mutterlauge haben, hat sich ja immer wieder aus den die schwierigsten Probleme der Art behandelnden Arbeiten van't Hoff's[1]) erkennen lassen, indem diese weitgehendste Aufschlüsse über die so ungemein schwer zu verstehenden Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, namentlich der Stafsfurter Salzlager, gebracht haben. J. H. van't Hoff hat zusammen mit N. Kassatkin[2]) diese Arbeiten fortgesetzt und in einer 16. Mittheilung das Kalium-Magnesiumsulfat-fünfviertelhydrat behandelt. Die bekannten Magnesiumsulfathydrate und Kaliumsulfat-Magnesiumhydrate bilden zwei Reihen, die sich merkwürdiger Weise immer nur durch ein K_2SO_4 unterscheiden:

$MgSO_4 . 6\,H_2O$	$K_2SO_4 . MgSO_4 . 6\,H_2O$ (Schönit)
$MgSO_4 . 4\,H_2O$	$K_2SO_4 . MgSO_4 . 4\,H_2O$ (Leonit)
$4\,MgSO_4 . 5\,H_2O$	$K_2SO_4 . 4\,MgSO_4 . 5\,H_2O$.

Elektrochemie.

Das elektrochemische Aequivalent des Kupfers und des Silbers ist durch Theodore W. Richards, Edwards Collins und George W. Heimrod[3]) von Neuem auf das Sorgfältigste studirt worden. Sie fanden am Kupfer- und Silbervoltameter verschiedene Fehlerquellen auf, die zum Theil schon bekannt waren. Ob es überall gelungen ist, dieselben zu vermeiden, lässt sich schwer entscheiden, jedenfalls aber gelangten sie zu Verhältnifszahlen der elektrochemischen Aequivalente von Kupfer und Silber, die ganz den auf chemischem Wege ermittelten entsprechen, so dafs das Faraday'sche Gesetz so streng gültig gefunden wurde, wie es bislang noch nicht erreicht werden konnte. Die wahrscheinlichsten Werthe für die elektrochemischen Aequivalente sind für das Silber 0,001 117 2 g und für das Kupfer 0,000 329 15 g bis 0,000 329 25 g für die Ampère-Secunde. Wenn man das Silbervoltameter als richtig ansieht, so ergiebt sich das Atomgewicht des Kupfers hiernach als 63,563, während man auf rein chemischem Wege 63,604 findet.

---

[1]) Dieses Jahrbuch 1898, S. 50. — [2]) Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. d. Wiss. Berlin 52, 951—953. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 321—347.

Nach Nernst's Ansicht besteht zwischen der Dielektricitätsconstante einer Substanz und ihrer ionisirenden Kraft ein enger Zusammenhang. Zur Beurtheilung dieser Frage haben H. M. Goodwin und M. de Kay Thompson jun.[1]) neues Material geliefert durch eine Untersuchung über die Dielektricitätsconstante und die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks. Für die Constante ergab sich nach der Methode von Drude der Werth 22 bei — 34°. Obwohl sie hiernach sehr viel kleiner ist, als die des Wassers, so ist die ionisirende Kraft des Ammoniaks doch nahe gleich der des Wassers. Die Eigenleitfähigkeit des Ammoniaks ist $1,6 . 10^{-4}$, der Temperaturcoëfficient der Leitfähigkeit zwischen — 30° und — 12° gleich $0,011 . 10^{-4}$. Silbernitrat $^1/_{30}$ normal in Ammoniak gelöst hat die molekulare Leitfähigkeit 134, in $^1/_{110}$ normaler Lösung aber schon 180, und zwar scheint bei dieser Verdünnung die maximale Leitfähigkeit schon beinahe erreicht zu sein.

Ueber die Fähigkeit der Lösungsmittel, gelöste Stoffe zu ionisiren, ist schon viel speculirt worden. Namentlich hat man gemeint, dafs die Gegenwart polyvalenter Elemente (O, N, S) in den Lösungsmitteln, oder „freie" Valenzen, oder die Fähigkeit, Doppelverbindungen zu bilden, für das Ionisirungsvermögen ausschlaggebend sei. Diese an sich schon wenig wahrscheinlichen Annahmen sind durch eine Untersuchung P. Walden's[2]) noch mehr erschüttert worden. Walden hat 14 Stoffe auf ihr Lösungs- und Ionisirungsvermögen hin untersucht: Phosphorchlorür, Phosphorbromür, Phosphoroxychlorid, Arsenchlorür, Schwefeltrioxyd, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Chlorschwefel, Siliciumchlorid, Zinnchlorid, Antimonchlorid, Borchlorid, Antimonchlorür und Brom. Als gelöste Substanzen dienten Kaliumjodid, Kobaltjodür, Eisenchlorid, Trimethylsulfid und Tetraäthylammoniumbromid. Es zeigte sich nun bei den Leitfähigkeitsmessungen, dafs BCl_3; PCl_3; PBr_3; $SbCl_5$; $SiCl_4$; $SnCl_4$; SO_3 und Br_2 nicht leitende Lösungen bilden, während S_2Cl_2; SO_2Cl_2; $SOCl_2$; $SOCl_3$; $AsCl_3$ und $SbCl_3$ in ansteigender Reihe elektrolytische Spaltung herbeiführen. Hieraus geht hervor, dafs die oben erwähnten Theorien über die ionisirende Wirkung der Lösungsmittel unhaltbar sind, dafs vielmehr diese Wirkung eine specifische Eigenschaft jedes Lösungsmittels ist. Die binären Salze werden in diesen Lösungsmitteln viel weiter gespalten, als die Säuren.

H. T. Calvert[3]) hat durch mehrfache Destillation bei 35 bis 50 mm Druck eine Wasserstoffsuperoxydlösung von $4^1/_2$ Proc. hergestellt, die eine specifische Leitfähigkeit von $2,89 . 10^{-8}$ besafs. In 45,9 proc. Lösung war die Dielektricitätsconstante 84,7.

---

[1]) Physical Review 8, 38—48 und Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 338—339. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 209—226. — [3]) Wied. Ann. (4) 1, 483—485.

Nimmt man an, dafs die Dielektricitätsconstante von Mischungen nach der Mischungsregel berechenbar ist, so würde reines Wasserstoffsuperoxyd die Dielektricitätsconstante 92,8 haben, das heifst die gröfste aller bekannten Stoffe.

J. Livingstone R. Morgan [1]) hat einige Vorschläge zur Verbesserung der Kohlrausch-Ostwald'schen Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit gemacht. Als Unterbrecher benutzt er einen elektrodynamischen, der einen besonders klaren, hohen Ton giebt und sehr schnelle Einstellung erlaubt. Die Brücke soll, um das Ablesen an den Enden zu vermeiden, in bekannter Weise durch Zuschaltwiderstände verlängert werden. Der dritte Vorschlag besteht darin, an Stelle des gewöhnlichen Gleitcontactes einen solchen mit zwei $^1/_2$ bis 1 cm aus einander liegenden Druckschlüsseln zu benutzen, wodurch das so oft nöthige Aufsuchen zweier Punkte gleicher Tonstärke sehr erleichtert wird, indem man ohne Verschiebung des Contactes beide Töne unmittelbar nach einander zum Gehör bringen kann.

Wenn man den aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Ionisationsgrad eines Elektrolyten vergleichen will mit dem aus dem Gefrierpunkt der Lösung erhaltenen, so ist dabei recht störend, dafs die Resultate der beiden Methoden nicht ohne Weiteres vergleichbar sind, da sie bei Temperaturen erhalten wurden, die meist 25 und mehr Grade aus einander liegen. W. C. D. Whetham [2]) hat sich daher der dankenswerthen Arbeit unterzogen, den Ionisationsgrad einiger wichtiger Elektrolyte auch bei 0° aus der Leitfähigkeit zu ermittteln. Die allgemein interessanten Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und zwar ist unter m eingetragen, wie viel Grammäquivalente des gelösten Stoffes in

m	KCl		$^1/_2$ $BaCl_2$		$^1/_2$ H_2SO_4		$^1/_2$ $CuSO_4$	
0,00001	807	1,000	765	1,000	—	—	704	0,998
0,00002	807	1,000	764	1,000	—	—	701	0,993
0,00005	807	1,000	763	0,998	2309	0,880	692	0,981
0,0001	806	0,999	761	0,995	2477	0,944	682	0,967
0,0002	805	0,998	757	0,990	2582	0,984	668	0,947
0,0005	804	0,996	750	0,980	2624	1,000	641	0,908
0,001	800	0,992	741	0,969	2603	0,992	609	0,863
0,002	796	0 987	729	0,953	2556	0,974	569	0,807
0,005	787	0,976	708	0,925	2443	0,931	506	0,717
0,01	776	0,962	685	0,896	2317	0,883	450	0,638
0,015	768	0,962	671	0,876	2233	0,851	417	0,591
0,02	761	0,944	658	0,860	2165	0,825	393	0,557
0,05	752	0,932	638	0,833	2057	0,784	359	0,509

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 1—5 und 26—28. — [2]) Proc. Roy. Soc. London 66, 192—203.

m	$KMnO_4$		$\frac{1}{3}K_3FeC_6N_6$		$\frac{1}{2}K_2Cr_2O_7$	
0,00001	756	1,000	964	0,998	833	0,991
0,00002	756	1,000	962	0,996	823	0,980
0,00005	756	1,000	957	0,991	800	0,952
0,0001	756	1,000	951	0,985	780	0,929
0,0002	755	0,999	943	0,977	758	0,902
0,0005	755	0,998	928	0,961	739	0,880
0,001	751	0,993	911	0,944	731	0,870
0,002	746	0,986	887	0,919	726	0,864
0,005	735	0,971	846	0,876	725	0,863
0,01	722	0,955	805	0,834	721	0,858
0,015	714	0,944	—	—	716	0,853
0,02	706	0,934	—	—	711	0,847

1000 g der Lösung vorhanden sind. Von den beiden unter der Formel des Elektrolyten eingetragenen Zahlen bedeutet die erste die äquivalente Leitfähigkeit bei 0^0 in absoluten Einheiten $\times 10^{18}$, die zweite den Ionisationscoëfficienten der Lösung.

Die Resultate sind so, wie sie die Theorie der mit der Verdünnung fortschreitenden Ionenspaltung erwarten läfst. Bei der Schwefelsäure jedoch macht sich bei den stärkeren Verdünnungen, von 0,0005 normal an, eine sehr grobe Störung bemerkbar, deren Wesen nicht ergründet werden konnte. Das Wasser war gut, das Widerstandsgefäfs aus Platin.

Louis Kahlenberg[1]) hat sich mit der Beziehung des Geschmackes saurer Salze zu ihrem Ionisationsgrade beschäftigt. Untersucht wurden die sauren Salze der zweibasischen Säuren Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure und Citronensäure. Lösungen dieser Salze schmecken in einer Concentration noch deutlich sauer, wo starke Mineralsäuren gleicher Wasserstoffionenconcentration nicht mehr sauer schmecken. Der Verfasser schliefst hieraus, dafs auch die Anionen HAc′ sauer schmecken und er hält die Deutung des Geschmackes saurer Salze vom Standpunkt der elektrolytischen Dissociationstheorie für unzulänglich. Dem Referenten scheint hier nicht eine Unzulänglichkeit der Theorie, sondern ein Ueberlegungsfehler des Verfassers vorzuliegen. Die Lösungen der oben genannten sauren Salze fungiren ganz wie Lösungen sehr schwacher Säuren. Man darf nun aber gar nicht erwarten, dafs Lösungen starker Säuren und Lösungen schwacher Säuren bei gleicher Wasserstoffionenconcentration gleich sauer schmecken. Die Geschmacksempfindung kommt dadurch zu Stande, dafs die Säuren in die Geschmacksorgane hineindiffundiren. Hierdurch werden sie

[1]) The Journal of Physical Chem. 4, 33—37.

zunächst verdünnt. Die starken Säuren waren nun zunächst schon vor der Verdünnung in den Schleimhäuten der Zunge praktisch vollkommen ionisirt, die schwachen Säuren aber nicht; die ungespaltenen Molekeln der letzteren liefern deshalb Wasserstoffmolekeln nach, so dafs die starken Säuren nach gleich starker Verdünnung wie die schwachen Säuren letzteren in Bezug auf die Wasserstoffionenconcentration nachstehen. Noch stärker im selben Sinne aber wirkt die Thatsache, dafs die Flüssigkeit, mit welcher die Geschmacksorgane durchtränkt sind, alkalisch reagirt. Dadurch werden Wasserstoffionen direct verbraucht. Sind die der starken Säuren verbraucht, so ist die saure Reaction und der saure Geschmack endgültig fort, bei den schwachen Säuren aber werden die verbrauchten Wasserstoffionen durch Neuspaltung ersetzt, die saure Reaction und der saure Geschmack bleibt bestehen.

Die brennende Frage, warum das Verdünnungsgesetz für starke Elektrolyte durchaus nicht passen will, ist auch im Berichtsjahre wieder mehrfach erörtert und untersucht worden. Wilder D. Bancroft[1]) stellt für starke und schwache Elektrolyte die Formel

$$K = \frac{C_i^n}{C_s}$$

auf. Für schwache Elektrolyte ist n bekanntlich stets mit ausgezeichneter Annäherung gleich 2 gefunden worden, für starke Elektrolyte liegt es zwischen 1 und 2. Wenn es nun auch für jeden starken Elektrolyten einen besonderen Werth hat, so ist der Werth doch für verschiedene Lösungen desselben Salzes einigermafsen constant, und zwar für Chlorkalium 1,36; für Chlornatrium 1,48; für Chlorlithium 1,45; für Chlorammonium 1,48; für Jodkalium 1,38; für Kaliumnitrat 1,47; für Natriumnitrat 1,40; für Silbernitrat 1,55; für Chlorwasserstoff 1,4 und für Kaliumhydroxyd 1,40. Bezüglich des Grundes der Abweichung schliefst sich der Verfasser der Ansicht von Jahn an, dafs die Wanderungsgeschwindigkeit mit der Ionenconcentration variire. Er weist auch noch besonders darauf hin, dafs aus den Tammann'schen Dampfdruckmessungen in vielen Fällen ein Zunehmen der Ionenspaltung bei steigender Concentration zu folgen scheine.

Diese unerklärliche Thatsache, dafs sich die Salze, die starken Säuren und die starken Basen bezüglich ihres Dissociationsgrades bei veränderlicher Verdünnung dem Massenwirkungsgesetz nicht fügen wollen, während dasselbe für viele Hunderte schwacher Elektrolyte ausnahmslos seine Bestätigung gefunden hatte, ist nochmals von Hans Jahn[2]) bearbeitet worden. Es ist ihm nun gelungen, den Grund der scheinbaren Nichtunterordnung zu finden und zu

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 188—196. — [2]) Ibid. 33, 545—576.

zeigen, dafs auch für diese Stoffe das Massenwirkungsgesetz seine volle Gültigkeit hat. Der Dissociationsgrad war bislang immer für alle Elektrolyte aus der Annahme hergeleitet worden, dafs bei allen Concentrationen die Leitfähigkeit der Ionenconcentration proportional sei. Es war also augenscheinlich vorausgesetzt worden, dafs die Ionenbeweglichkeit unveränderlich und von der Concentration unabhängig sei. Das Zutreffende dieser Annahme ist schon mehrfach in Zweifel gezogen worden, und dafs diese Zweifel wohl begründet waren, hat nun Jahn bewiesen. Der Weg war der folgende: Bestimmt man von Elektrolyten in bekannter Weise die Ueberführungszahlen und die Leitfähigkeiten, so erhält man die Producte aus Beweglichkeiten und Ionenconcentrationen $U_1 C_1$; $U_2 C_2$; $U_n C_n$. Nun können auch die Verhältnisse $C_1 : C_n$; $C_2 : C_n$ aus der elektromotorischen Kraft von aus diesem Elektrolyten aufgebauten Concentrationsketten ermittelt werden (nach der bekannten Nernst'schen Formel), es ist dann also auch damit das Verhältnifs der Ionenbeweglichkeiten $U_1 : U$; $U_2 : U_n$ gegeben. Es hat sich nun ergeben, dafs die Ionenbeweglichkeiten von der Concentration nicht unabhängig sind, dafs sie vielmehr mit der Concentration wachsen, und zwar nicht unbeträchtlich, indem z. B. das Kaliumion in der 0,33 n-Lösung 11,1 Proc. schneller wandert, als in der 0,00167 n-Lösung. Die folgende Tabelle zeigt, dafs unter Berücksichtigung dieses Umstandes für die Ionenspaltung des Chlorkaliums das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist:

Normalität C_0	$\frac{\mu}{\mu_\infty} = C$	$\frac{C^2}{C_0 - C}$	Ionen-concentration corrig. C_1	$\frac{C_1^2}{C_0 - C_1}$
0,03349	0,03037	0,2957	0,02804	0,1443
0,01669	0,01551	0,2038	0,01473	0,1107
0,01114	0,01047	0,1635	0,01015	0,1141
0,00833	0,00789	0,1400	0,00781	0,1181
0,00670	0,00637	0,1246	0,00636	0,1174
0,00557	0,00532	0,1132	0,00534	0,1233

Die erste Spalte enthält die Gesammtconcentration der Chlorkaliumlösung, die zweite die aus der Leitfähigkeit berechnete Ionenspaltung, welche, wie die dritte Spalte zeigt, keine „Constante" zeigt. Die von Jahn corrigirten Concentrationen C_1 der vierten Spalte aber geben die genügend constanten Werthe der Spalte 5.

So viel auch am Siedeapparat schon verbessert worden ist, so scheint er doch immer noch verbesserungsfähig gewesen zu sein. So hat H. C. Jones [1]) in ihm noch einen Platincylinder angeordnet,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 114—141.

der unten im Füllmaterial steht und oben über das Niveau der Lösung emporragt. Er soll die Thermometerkugel umschliefsen, um sie vor der Strahlung und vor dem abgekühlt aus dem Kühler zurückfliefsenden Lösungsmittel zu schützen. Gelöst in Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol fand der Autor für die folgenden Salze die angegebenen Ionisationen (ionisirte Procente):

	Normal	Wasser Proc.	Methyl-alkohol Proc.	Aethyl-alkohol Proc.
KJ	0,1	88	52	25
NaJ	0,1	84	60	33
NH_4J	0,1	—	50	—
KBr	0,1	86	50	—
NaBr	0,1	86	60	24
NH_4Br	0,2	—	49	21
$KC_2H_3O_2$	0,1	83	36	16
$NaC_2H_3O_2$	0,1	—	38	14
$Ca(NO_3)_2$	0,1	—	15	5

Die Dielektricitätsconstanten sind: für Wasser 75,5 bis 80; für Methylalkohol 32,6 bis 34,05 und für Aethylalkohol 25,7 bis 26,0. Die Resultate sind also ganz im Einklang mit der Nernst'schen Regel; strenge Proportionalität liegt zwar nicht vor, jedoch ordnen sich die Salze der Ionisation nach in den drei Lösungsmitteln nahe in der gleichen Reihenfolge an.

Svante Arrhenius[1]) hat die merkwürdige Aenderung der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz untersucht. Wenn man zu Essigsäurelösungen Salze setzt, so wird die invertirende Kraft der Säure auf Rohrzucker wesentlich erhöht, und zwar ist es für die Wirkung ziemlich gleichgültig, welche Salze zugesetzt werden, wenn sie nur gleiche Concentration haben. Die Concentration wurde übrigens niemals über 0,125 normal gesteigert. Der Grund für die Neutralsalzwirkung kann ein mehrfacher sein, einmal kann das Salz als solches auf den Zucker eine Wirkung ausüben, dann kann das Salz den Ionisationsgrad der schwachen Säuren ändern und schliefslich kann Umsatz zwischen der Säure und dem Salze Anlafs geben zur Bildung neuer, wirksamer Elektrolyte. Wenn man berechnen will, wie sich die Wasserstoffionenconcentration durch den Salzzusatz ändert, so mufs man wissen, wie sich überhaupt der Ionisationsgrad zweier Elektrolyte beim Vermischen ihrer Lösungen ändert. Um darüber Aufschlufs zu erhalten, wurden die Leitfähigkeiten der fraglichen Lösungen für sich und gemischt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 197—229.

untersucht. Hierbei ergab die beste Uebereinstimmung die Annahme, dafs der Dissociationsgrad nur von der Totalanzahl der Ionen im Liter abhängig ist. Die Verstärkung der Essigsäure durch Chlornatrium liefs sich berechnen durch die Annahme, dafs mehr Acetanionen durch Bildung von undissociirtem Natriumacetat fortgefangen werden, als Wasserstoffionen durch Bildung von undissociirtem Chlorwasserstoff. Aber diese beiden Einflüsse genügen noch nicht, die Wirkung ganz zu erklären. Die blofse Gegenwart der Neutralsalzionen in der Lösung mufs die ionisirende Wirkung des Lösungsmittels begünstigen, so dafs also die Essigsäure in der Salzlösung eine stärkere, d. h. stärker ionisirte Säure ist, als in reinem Wasser. Die Salzlösung ist also im Vergleich zum Wasser ein stärker ionisirendes Medium. Während für die schwachen Elektrolyte, also auch für die Essigsäure, die Ostwald'sche Verdünnungsformel:

$$C_a^2 = K C_s$$

gilt, so gilt für die besseren Leiter die van 't Hoff'sche empirische Verdünnungsformel, der man die Form:

$$C_a^2 = K C_s (C_a)^\alpha$$

geben kann, d. h. zu der Dissociationsconstante K gesellt sich noch ein Factor $(C_a)^\alpha$, der eine Potenz der Ionenconcentration ist. Giebt man nun zu diesem einen Elektrolyten noch einen zweiten, so wird die wahre Dissociationsconstante multiplicirt mit einer Potenz der Concentration der Ionen der einen und einer weiteren Potenz der Concentration der Ionen des anderen Elektrolyten. Die Höhe der Potenz ist abhängig von der Stärke des Elektrolyten, und zwar wächst sie mit dieser. Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz dürfte demnach nur ein ideales Grenzgesetz sein, das für sehr schlechte Leiter allerdings schon mit sehr grofser Annäherung zutrifft. Die Abweichungen werden demnach gröfser, wenn ein starker Elektrolyt zugesetzt wird. — Aus diesen Ueberlegungen lassen sich auch Nutzanwendungen machen auf die bei Leitfähigkeitsmessungen anzubringenden Correcturen.

Ludwik Bruner[1]) hat die invertirende Wirkung vieler wässeriger Metallsalzlösungen untersucht. Er setzt fälschlich diese Wirkung der Hydrolyse der Salze proportional und kommt so zu ganz falschen Vorstellungen über die letztere. Seine Zahlen hätten ihm eigentlich selbst verdächtig vorkommen müssen, da sie zum Theil direct mit dem Massenwirkungsgesetze im Widerspruch liegen, was beim Aluminiumchlorid besonders auffällig ist. Bei Manganchlorür, Kobaltchlorür etc. soll die Hydrolyse nicht nach-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 133—136.

weisbar klein sein, und doch reagiren diese Salze stark sauer, sind also nicht unbeträchtlich hydrolysirt. Chloride sollen allgemein stärker als Nitrate, diese stärker als Sulfate hydrolysirt sein, in Wahrheit aber ist es bekanntlich gerade umgekehrt, Sulfate sind am stärksten, Nitrate und Chloride weit weniger und unter sich etwa gleich hydrolysirt. Auch James Walker[1]) machte Angaben über Hydrolyse von Salzen in Lösung, die er jedoch aus neu gemessenen Dissociationsconstanten von Säuren berechnete. In der folgenden Tabelle sind die von ihm gemessenen Dissociationsconstanten der genannten Säuren, multiplicirt mit 10^{10}, aufgeführt und daneben die Hydrolyse ihrer Natriumsalze in $^1/_{10}$ n-Lösung. Zum Vergleich sind noch die Resultate beigefügt, welche Shields für die Hydrolyse durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Aethylacetat fand.

Stoff	Ionisations-constante	Hydrolyse des Na-Salzes Proc.	Hydrolyse nach Shields Proc.
Essigsäure	180 000	0,008	0,008
Kohlensäure	3 040	0,06	—
Schwefelwasserstoff . . .	570	0,14	—
Borsäure	17	0,84	—
Cyanwasserstoff	13	0,96	1,1
Phenol	1,3	3,0	3,0

Wie man sieht, stimmen die Resultate des Autors mit denen von Shields ausgezeichnet überein, obwohl beide auf ganz verschiedenem Wege erhalten wurden. Bei Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sind übrigens die primären Salze, bei der Borsäure das Tetraborat gemeint.

Wenn man zu einer Metallsalzlösung eine gemischte Lösung zweier Fällungsmittel des Metallsalzes giebt, so könnte entweder nur eines der Fällungsmittel in Wirkung treten, so dafs ein einheitlicher Niederschlag entsteht, es kann aber auch ein gemischter Niederschlag auftreten. Während man nun früher nur durch den Versuch zu entscheiden vermochte, welche der Möglichkeiten wirklich eintritt, so sind wir jetzt durch Anwendung von Massenwirkungsgesetz und Ionisationstheorie in der Lage, im Voraus zu berechnen, welche Fällung wirklich erfolgt. Alexander Findlay[2]) hat von diesem Standpunkte aus die fractionirte Fällung von Bleiionen mit Gemischen von Jod- und Schwefelsäureionen theoretisch und experimentell untersucht. Bei einer solchen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 137—141. — [2]) Ibid. **34**, 409—436.

Fällung wird im Allgemeinen zunächst nur das eine Bleisalz ausfallen, sei es das Jodid oder das Sulfat, bis die Jod- und die Sulfationen zu einander in dem Verhältnifs stehen, welches durch das Gleichgewicht:

$$PbSO_4 + 2J' \rightleftarrows PbJ_2 + SO_4''$$

gegeben ist. Wird die Fällung mit Natriumjodid und mit Natriumsulfat ausgeführt und ist C_1 die Concentration des ersteren, C_2 die des letzteren, so ist, wenn α_1 und α_2 die dazu gehörenden Dissociationsgrade sind, nach dem Massenwirkungsgesetz das dem Gleichgewicht entsprechende Verhältnifs:

$$K = \frac{\alpha_1^2 . C_1^2}{\alpha_2 C_2}.$$

Ist dieses Gleichgewichtsverhältnifs erreicht, so fallen bei der Fortsetzung der Fällung beide Niederschläge aus, und zwar natürlich immer in dem Verhältnifs, dafs das Gleichgewicht gewahrt bleibt. Die Gleichgewichtsconstante ist nun für 25° nach zwei Methoden bestimmt worden, wobei sich ergab, dafs sie zwischen 0,25 und 0,30 liegt. Die eine Methode bestand einfach in der Analyse des im Gleichgewichte befindlichen Systems, die andere in der Messung der Potentiale der beiden Elektroden:

$$Pb \mid PbJ_2, NaJ \quad \text{und} \quad Pb \mid PbSO_4, Na_2SO_4.$$

Interessant ist eine Beobachtung, die bei den Fällungen gemacht wurde. Die Ausfällungsgeschwindigkeit des Jodbleies ist nämlich so viel mal gröfser, als die des Sulfates, dafs zunächst immer nur Jodblei ausfällt, selbst da, wo nur das Sulfat niederfallen sollte. Das Jodid wandelt sich dann erst in das Sulfat um, so dafs der reine Jodidniederschlag in reinen Sulfatniederschlag übergeht.

Wie schon im vergangenen Jahre berichtet wurde[1]), hatten F. W. Küster u. A. Thiel die Lehre von der Ausfällung von Niederschlägen aus Lösungen auf ein altes Problem der analytischen Chemie anzuwenden gesucht, nämlich auf die Fällung von Baryumsulfat aus eisenhaltigen Lösungen. Es hatten sich auch sofort wohl gangbare Wege finden lassen, die gesteckten Ziele zu erreichen. Da aber noch nicht alle Möglichkeiten erschöpft waren und auch noch Beweise für die Zulässigkeit gemachter Annahmen zu erbringen waren, so haben die Verfasser ihre diesbezügliche Untersuchung fortgesetzt[2]). Die nunmehr abgeschlossenen Resultate lassen sich folgendermafsen zusammenfassen:

1. Fällt man Schwefelsäure mit Baryumchlorid aus heifsen Lösungen, welche Ferriionen enthalten, so geht das Baryumsalz der complexen Ferrischwefelsäure, $Ba[Fe(SO_4)_2]_2$, in den Niederschlag

[1]) Dieses Jahrb. 1899, S. 26. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 424—444.

mit ein. Hierdurch entstehen Verluste, welche bis 7 Proc. (oder mehr!) der vorhandenen Schwefelsäure betragen können.

2. Die Bildung dieses Salzes — und damit der Fehler der Analyse — kann vermieden werden:

a) durch Beseitigung der Ferriionen;

b) durch Einhaltung von Bedingungen, unter welchen sich die complexe Säure nicht bildet.

3. Die Beseitigung der Ferriionen kann geschehen:

a) durch Ausfällung, z. B. mit Ammoniak (Abfiltriren des Niederschlages überflüssig!);

b) durch Ueberführung in Complexe, z. B. mit Ammoniumoxalat.

4. Bedingungen, unter welchen die complexe Ferrischwefelsäure nicht entsteht, bei deren Einhaltung deshalb das Baryumsulfat rein ausfällt, sind:

a) Fällung in der Kälte;

b) die heifse, aber „umgekehrte" Fällung, d. h. die Fällung von Baryumchlorid mit der Mischung von Eisenoxydsalz und Schwefelsäure.

5. Ueberführung der Ferriionen in Ferroionen mit Zink etc. führt nicht zum Ziele. Denn wenn auch die Bildung des ferrischwefelsauren Salzes — und damit der Hauptfehler — vermieden wird, so treten doch andere, wenn auch kleinere Fehler störend auf, nämlich Beimischung von Zinksulfat und Ferrosulfat zum Baryumsulfat.

6. Es sind somit vier im Princip verschiedene Wege aufgefunden, Schwefelsäure aus Lösungen trotz der Gegenwart von Eisen in der höheren Oxydationsstufe als Baryumsulfat rein auszufällen. Keiner dieser Wege wurde durch Probiren gefunden, sie waren vielmehr alle vorgezeichnet durch die Vorstellungen, welche auf der Grundlage der Ionentheorie bezüglich der analytischen Reactionen ausgebildet worden sind.

Ernst Cohen[1]) hat sich mit Umwandlungselementen dritter Art beschäftigt. Stellt man ein Clarkelement mit Zinksulfathexahydrat und eines mit Zinksulfatheptahydrat her, so zeigen die beiden Elemente eine Potentialdifferenz. Schaltet man sie gegen einander, so liefern sie elektrische Energie, während sich unterhalb des Umwandlungspunktes Heptahydrat bildet, indem die äquivalente Menge Hexahydrat verschwindet. Ist P die Temperatur, bei welcher die Umwandlung stattfindet, q die Wärmetönung der Umwandlung, so ist der Temperaturcoëfficient dE/dT der elektromotorischen Kraft:

$$dE/dT = -q/P.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 179—186.

Die Umwandlung läuft augenscheinlich darauf hinaus, dafs der gesättigten Lösung des Hexahydrates 1 Mol. Wasser entzogen wird. Aus der Löslichkeit der beiden Hydrate zwischen — 5° und 39° liefs sich unter Zuhülfenahme Thomsen'scher Messungen die Umwandlungswärme zu — 3609 Cal. berechnen, während die Versuche des Verfassers — 3752 Cal. ergaben. Als Temperaturcoëfficient des Umwandlungselementes berechnet sich so bei der Umwandlungstemperatur von 39° — 0,52 Millivolt. Versuche Jäger's hatten in guter Uebereinstimmung 0,50 Volt ergeben.

Wenn Kupfer in Cuproionen übergeht, so wird das mit einem ganz bestimmten Potential erfolgen, ebenso kommt dem Uebergange von Cupro- in Cupriionen und dem Uebergange von Kupfer in Cupriionen ein eigenthümliches Potential zu. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte es nun scheinen, dafs die Summe der beiden zuerst genannten Potentiale gleich dem letzten Potentiale sein müsse, eine eingehende Ueberlegung zeigt aber, dafs dem nicht so ist, dafs vielmehr das letzte Potential zwischen den beiden ersten liegen mufs. R. Luther[1]) hat diese Beziehung theoretisch abgeleitet und auch experimentell bestätigt. Wenn $\pi_{n \to m}$ die elektromotorische Kraft des Ueberganges von der niedrigsten zur mittleren Oxydationsstufe ist, ebenso $\pi_{m \to h}$ und $\pi_{n \to h}$ die Kräfte beim Uebergange von der mittleren zur höchsten resp. von der niedrigsten zur höchsten, so ist:

$$F.a.\pi_{n \to m} + F.b.\pi_{m \to h} = F.(a+b)\pi_{n \to h},$$

worin a und b die Werthigkeiten und $F = 96540$ Coulombs bedeuten. Denn es mufs ja die Summe der maximalen Arbeiten der beiden ersten Vorgänge nothwendig gleich der maximalen Arbeit des dritten Vorganges sein. Aus obiger Gleichung folgt nun aber:

$$\pi_{n \to h} = \frac{a\pi_{n \to m} + b\pi_{m \to h}}{a+b};$$

das ist aber die oben aufgestellte Behauptung. Dieser scheinbare Widerspruch mit der oberflächlichen Betrachtung wird eben dadurch gelöst, dafs bei dem Uebergange $Cu \to Cu^{\cdot\cdot}$ zwei $\varphi_{n \to h}$ frei werden, dagegen bei den Uebergängen $Cu \to Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot} \to Cu^{\cdot\cdot}$ nur je ein $\pi_{n \to m}$ resp. $\pi_{m \to h}$. Die Messungen ergaben $\pi_{n \to m} = -0{,}4075$ Volt, $\pi_{m \to h} = -0{,}7205$ Volt und $\pi_{n \to h} = -0{,}5640$ Volt. Es ist aber in der That, der Forderung der Theorie entsprechend:

$$-0{,}5640 = \frac{1.-0{,}4075 + 1.-0{,}7205}{1+1},$$

denn sowohl a wie b sind ja hier gleich 1.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 488—494.

Den Einflufs gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Concentrationsketten und auf die Diffusionsgeschwindigkeit haben R. Abegg und E. Bose[1]) studirt. Wenn man in eine Concentrationskette einen überall gleich concentrirten zweiten Elektrolyten bringt, der ein gleiches Ion bildet, wie der Elektrolyt der Concentrationskette, so mufs deren elektromotorische Kraft augenscheinlich geschwächt werden, weil ja der Concentrationsunterschied dieses gemeinsamen Ions durch die gleiche Hinzufügung an beiden Elektroden verhältnifsmäfsig kleiner wird. Ist der Zusatz sehr grofs im Vergleich zu den anfänglichen Concentrationen, so verschwindet die elektromotorische Kraft des gemeinsamen Ions praktisch ganz und es bleibt nur die Wirkung des anderen Ions übrig. Es wird also auch die Diffusionsgeschwindigkeit die des nicht gemeinsamen Ions. So wird z. B. die Diffusionsgeschwindigkeit der Salzsäure gröfser durch Zusatz von Chloriden, das bewegliche Wasserstoffion braucht die schwerfälligen Chlorionen nicht mehr mitzuführen, es findet daran überall einen Ueberschufs vor. Umgekehrt wird die Diffusion von Kaliumpermanganat durch Chlorkaliumzusatz geringer, weil das langsame Permanganation nun nicht mehr durch das bewegliche Kaliumion mitgezogen wird.

Während man über die Abhängigkeit des Potentials einer löslichen Metallelektrode von der Concentration der von ihr gebildeten Kationen im umspülenden Elektrolyten sehr weitgehend unterrichtet ist, lagen für die analogen Verhältnisse bei Metalloidelektroden eingehende experimentelle Forschungen nicht vor. F. W. Küster und F. Crotogino[2]) haben es deshalb unternommen, zunächst das Potential der Jodelektrode nach jeder Richtung hin zu untersuchen. Als verschieden concentrirte Lösungen von Jodkalium mit Jod gesättigt wurden, zeigten Platinelektroden in diesen Lösungen die folgenden Potentiale, die auf die Normalelektrode gleich —0,560 bezogen sind:

Jodkaliumverdünnung	Volt	Differenzen
$v = 1$	— 0,279	
		16 = 1 . 16
$v = 2$	— 0,295	
		18 = 1 . 18
$v = 4$	— 0,313	
		38 = 2 . 19
$v = 16$	— 0,351	
		40 = 2 . 20
$v = 64$	— 0,391	
		41 = 2 . 20½
$v = 256$	— 0,432	
		41 = 2 . 20½
$v = 1024$	— 0,473	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 545—555. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 87—88.

Die Verhältnisse sind also hier ganz dieselben, wie bei den Metallelektroden, doch sind die Differenzen für die Verdünnung auf das doppelte Volumen hier etwas gröfser, als sie sich nach der Nernst'schen Formel berechnen. — Umgekehrt wurde nun auch das Jodkalium constant gehalten, aber die Menge des freien Jods variirt. So wurde für eine in Bezug auf Jodkalium $^1/_8\,n$-Lösung gefunden:

Freies Jod Verdünnung	Volt	Differenzen gef.	Differenzen ber.
$v = 32$	— 0,300		
		10	9,8
$v = 64$	— 0,290		
		10	9,1
$v = 128$	— 0,280		
		9	9,1
$v = 256$	— 0,271		
		10	—
$v = 512$	— 0,261		
		9	—
$v = 1024$	— 0,252		
		8	—
$v = 2048$	— 0,244		
		9	8,9
$v = 4096$	— 0,235		

Unter „berechnet" sind die Differenzen aufgeführt, welche sich unter der Annahme ergeben, dafs für das Potential die Concentration des „freien" Jods (J_2) ausschlaggebend ist, die ihrerseits aus den Untersuchungen von Jakowkin[1]) über das Gleichgewicht:

$$(J_2).(J') = (J_3').K$$

entnommen werden kann. Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung eine ausgezeichnete. Die Potentiale von Metalloidelektroden sind also nach den Formeln berechenbar, welche sich für Metallelektroden so trefflich bewährt haben. — In einer Arbeit „Studien über Oxydationspotentiale" hat F. Crotogino[2]) diese Versuche noch nach verschiedenen Richtungen hin ausgedehnt.

Emil Bose[3]) hat eine sehr ausführliche Untersuchung über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase veröffentlicht. Die mit Gasen gesättigten Metalle betrachtet der Verfasser als feste Lösungen. Damit sich die Elektroden mit den Gasen möglichst rasch sättigen, sind sie möglichst dünn zu nehmen, da die Diffusion nur sehr langsam erfolgt. In Folge hoher dissociirender Wirkung der Metalle sollen die gelösten Gase mehr oder weniger vollständig in Atome gespalten sein. Bis zur Herstellung constanter Potentiale sind oft sehr lange Zeiträume erforderlich, doch gelingt es schliefslich, mit verschiedenen Elektroden Potentiale zu erreichen, die nur um Hunderttausendstel Volt differiren. Wenn man genügend lange wartet, verschwinden so auch die räthselhaften Potentialunterschiede, die Smale an sauren und basi-

[1]) Dieses Jahrb. 1896, S. 56. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 225—262. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 700—760.

schen Knallgasketten beobachtete. In der Knallgaskette mit neutralem Elektrolyten bildet sich das Wasser an beiden Elektroden im Verhältnifs der Ueberführungszahlen des Wasserstoff- und des Hydroxylions, während in alkalischen Elektrolyten die Wasserbildung wesentlich an der Wasserstoffelektrode, in sauren an der Sauerstoffelektrode erfolgt. Die Spannung der Knallgaskette fällt mit dem unteren Zersetzungspunkte des Wassers überein, die Knallgaskette ist also hier umkehrbar, der zweite Zersetzungspunkt bei 1,67 Volt aber entspricht keinem umkehrbaren Vorgange. Der Verfasser nimmt an, dafs die Ionen einer elektromotorisch wirksamen Substanz schon in der Elektrode vorgebildet seien, so dafs sich die elektrolytische Lösungstension darstellt als Product aus dem osmotischen Druck dieser vorgebildeten Ionen und dem elektrolytischen Vertheilungscoëfficienten.

Ueber das Potential des Silbers in einheitlichen Lösungen von Elektrolyten, die mit Silbersalzen Niederschläge geben, wie Chlorkalium, Bromkalium u. s. w., sind wir auf Grund sehr zahlreicher Messungen ausreichend orientirt. Darüber jedoch, was Silber in gemischten Lösungen derartiger Elektrolyte für ein Potential annimmt, war nichts bekannt, wohl aber war die Vermuthung ausgesprochen worden, dafs hier nur derjenige Stoff als das Potential bestimmend in Betracht kommen würde, der die schwerer lösliche Silberverbindung gebe. Silber müfste demnach in einer gemischten Kaliumchlorid- und Kaliumbromidlösung, abgesehen von kleinen Nebenwirkungen, dasselbe Potential geben, welches auftreten würde, wenn nur das Bromkalium für sich allein vorhanden wäre. Diese Annahme mufste aber erschüttert werden durch den von F. W. Küster gelieferten Nachweis [1]), dafs aus gemischten Halogensalzlösungen durch Silberlösung niemals einheitliche Niederschläge gefällt werden können, dafs vielmehr bei fractionirter Fällung stets isomorphe Mischungen auftreten, die eine lückenlose Mischungsreihe darstellen. Diese lückenlose Reihe bildet nun bei der Silberelektrode eine lückenlose, sich in der Zusammensetzung nur ganz allmählich ändernde Reihe von Depolarisatoren, deren Enden durch reines Chlorsilber und reines Bromsilber gebildet werden. Es liefs sich daher erwarten, dafs in den gemischten Lösungen von Chlor- und Bromkalium Silber Potentiale zeigen würde, die sich ganz stetig von denen in Chlorkalium zu denen in Bromkalium ändern würden. F. W. Küster und A. Thiel [2]) haben diese Annahme geprüft und vollständig bestätigt gefunden. In einer Arbeit „Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze" wurden zunächst die mit Gemischen von Chlorkalium und Bromkalium erhaltenen Resultate mitgetheilt.

[1]) Dieses Jahrb. 1899, S. 17. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 25—27.

Mol.-Proc. AgBr im Niederschlag	Mol.-Proc. KBr in Lösung	Milli-Volt
0,00	0,000	— 510,0
7,32	0,027	— 508,7
14,4	0,056	— 507,0
21,3	0,086	— 506,0
34,5	0,155	— 502,0
46,5	0,226	— 497,1
62,1	0,371	— 489,8
86,2	1,140	— 470,1
98,4	9,023	— 420,0
99,6	39,007	— 382,5
100,0	100,000	— 362,0

Die erste Spalte giebt die Zusammensetzung des gemischten Chlor-Bromsilber-Niederschlages, der mit einer gemischten Chlor-Bromkalium-Lösung im Gleichgewicht ist, deren Zusammensetzung sich aus der zweiten Spalte ergiebt. Die dritte Spalte läfst erkennen, welches Potential eine Silberelektrode in Berührung mit einer solchen Lösung, die in Bezug auf das Gesammthalogen normal ist, annimmt. Als Bezugswerth dient die Normalelektrode mit — 560,0 Millivolt. — A. Thiel[1]) hat dann diese Untersuchungen noch fortgesetzt und auch noch andere Stoffpaare, z. B. Bromkalium-Jodkalium, hinzugezogen. Als Resultat bezüglich der Potentiale kann gesagt werden: Umkehrbare Elektroden zweiter Art geben mit nicht einheitlichen Depolarisatoren Mischpotentiale, wenn die Depolarisatoren mischbar sind (zu isomorphen Mischungen oder festen Lösungen), sie geben aber keine Mischpotentiale, wenn die Depolarisatoren keine Mischungsreihe geben. Aus den Potentialen liefsen sich nun auch in bekannter Weise die Löslichkeiten dieser so äufserst schwer löslichen gemischten Halogensilberniederschläge ableiten.

Mol.-Proc. AgBr des Niederschlages	Löslichkeit $\times 10^8$	Mol.-Proc. AgBr des Niederschlages	Löslichkeit $\times 10^8$
0,00	1409	63,5	1005
7,33	1406	86,9	716
14,5	1362	98,5	311
21,6	1344	99,7	170
35,3	1250	100,0	80,8
47,9	1145		

In dem Mafse, wie das Bromsilber im Niederschlage zunimmt, wird er also immer schwerer löslich. Es dürfte interessant und sehr

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 1—64.

lehrreich sein, hier einige der neueren Löslichkeitsbestimmungen $\times 10^8$ der Halogensilberverbindungen zusammenzustellen:

Autoren	Temperatur	AgCl	AgBr	AgJ
Kohlrausch und Rose . . .	18°	1170	200	60
Holleman.	13,8	970	185	130
Kohlrausch und Holborn .	18	1100	200	40
Specketer	Zimmer	4610	196	1,7
Goodwin	25	1250	66	0,97
Küster und Thiel	25	1410	81	1,05

Gröfseren Mangel an Uebereinstimmung kann man nicht wünschen. Während bei dem leichter löslichen Chlorsilber die durch Leitfähigkeits- und Potentialmessung erhaltenen Werthe noch recht leidlich stimmen (nur Specketer fällt ganz heraus), fehlt die Uebereinstimmung beider Methoden bei dem schwerst löslichen Jodsilber ganz. Nur zwischen Goodwin einerseits und Küster und Thiel andererseits ist durchgehends befriedigende Uebereinstimmung zu verzeichnen. Diese Werthe dürften der Wahrheit wohl am nächsten kommen.

N. T. M. Wilsmore[1]) hat die Potentiale der Elemente gegen Lösungen, die bezüglich der von den Elementen gebildeten Ionen normal sind, zusammengestellt und durch eigene Messungen ergänzt. Als Bezugswerth hat er die Wasserstoffelektrode gleich Null gesetzt. Die Normalcalomelelektrode zeigt gegen diese den Werth — 0,283 ± 0,001 Volt. Als Potential der Knallgaskette fand der Verfasser den sich sehr schnell einstellenden Werth 1,075 Volt, der aber immer weiter und langsamer auf etwa 1,119 Volt stieg. Er fand dann an der Sauerstoffseite Wasserstoffsuperoxyd, was im Hinblick darauf sehr merkwürdig ist, dass Wasserstoffsuperoxyd die Spannung herabsetzt. Der Verfasser hält die folgenden Spannungen für die wahrscheinlichsten:

K	(+ 3,20)	Fe	+ 0,340	Hg	— 0,750
Na	(+ 2,82)	Tl	+ 0,322	Ag	— 0,771
Ba	(+ 2,82)	Co	+ 0,232	Pd	< — 0,789
Sr	(+ 2,77)	Ni	+ 0,228	Pt	< — 0,863
Ca	(+ 2,56)	Sn	< + 0,192	Au	< — 1,079
Mg	(+ 2,54)	Pb	+ 0,140		
Mg	? + 1,491	H	± 0,000	J	— 0,520
Al	? + 1,276	Cu	— 0,329	Br	— 0,993
Mn	+ 1,075	As	< — 0,293	O	— 1,119
Zn	+ 0,770	Bi	< — 0,391	Cl	— 1,417
Cd	+ 0,420	Sb	< — 0,466	Fl	(— 1,96)

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 291—332.

Die eingeklammerten Werthe sind nur berechnet und deshalb nicht zuverlässig. Für die Platin-Luftelektrode konnte der Verfasser constante Zahlen nicht erhalten. — Gegen die Anwendung der Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode hat sich W. Ostwald[1]) gewendet. Er hält die Calomelelektrode für weit zuverlässiger, namentlich da sie gegen die Aenderungen des Barometerstandes unempfindlich ist. Die $^1/_{10}$-Normal-Calomelelektrode sei die für den praktischen Gebrauch bei Weitem zweckmäfsigste. Man solle die Normal-Calomelelektrode gleich —0,56, die $^1/_{10}$-Normal-Calomelelektrode gleich —0,616 Volt setzen, dann könnten die richtigen Zahlen von den gefundenen höchstens um einige Millivolt abweichen. Der Verfasser rechnet dann die Wilsmore'schen Zahlen auf die Quecksilberelektroden um. Wilsmore sowohl wie Ostwald haben sich dann nochmals zu der in Rede stehenden Frage geäufsert[2]).

Wenn man den elektrolytischen Lösungsdruck zweier Metalle kennt, so läfst sich der osmotische Druck der Metallionen und damit die Zusammensetzung berechnen, welche eine Lösung haben mufs, damit sich bei ihrer elektrolytischen Zersetzung die Metalle beider als Legirung ausscheiden. J. Livingstone R. Morgan[3]) hat diese Möglichkeit speciell für die Abscheidung von Messing discutirt. Er zeigt, wie sich auf theoretischem Wege unter Zuhülfenahme einiger weniger einfacher Versuche die Zusammensetzung geeigneter Lösungen ermitteln läfst.

Wenn man eine gemischte Lösung von Salzen zweier verschiedener Metalle mit steigender Spannung elektrolysirt, so erwartet man, dafs sich zunächst das „edlere“ Metall abscheide. Nach einer Mittheilung von F. W. Küster[4]) ist das nun aber keineswegs immer der Fall; denn es schied sich z. B. bei der Elektrolyse sowohl einfacher wie auch complexer Salze des Eisens und Nickels in gemischter Lösung stets mehr Eisen aus, als es der Zusammensetzung der Lösung entsprach, und zwar verschob sich das Mengenverhältnifs immer mehr zu Gunsten des Eisens, je schwächer die Ströme wurden. Ganz analog verhielten sich Mischungen von Zinksalzen und Eisensalzen, wo das Zink verhältnifsmäfsig reichlicher abgeschieden wurde als das Eisen, und auch in wachsendem Verhältnifs bei abnehmender Stromstärke. Eine Erklärung für diese ganz unerwarteten Verhältnisse läfst sich einstweilen wohl noch nicht geben.

In flüssigem Ammoniak gelöste Salze zeigen ein so beträcht-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 333—339. — [2]) Ibid. 36, 90—98. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 93—99. — [4]) Verh. d. Ges. Deutsch. Naturforscher und Aerzte 1899, S. 124—128; siehe auch Toepffer, Dissertation, Breslau 1900.

liches Leitvermögen, wie man es sonst nur bei wässerigen Lösungen zu finden pflegt. Es liegt deshalb nahe, die sonstigen Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks mit denen des Wassers zu vergleichen. Beide Lösungsmittel haben z. B. eine grosse Dielektricitätsconstante, doch ist immerhin die des Ammoniaks sehr viel kleiner als die des Wassers. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist in Ammoniak nicht ungewöhnlich grofs, wie durch Versuche nachgewiesen werden konnte. Die Leitfähigkeit des reinen, auf das sorgfältigste gereinigten flüssigen Ammoniaks wurde von C. Frenzel[1]) sehr viel kleiner gefunden, als bislang angegeben ist; sie beträgt bei — 79,3° nur $1{,}33 . 10^{-7}\,\mathrm{Ohm}^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ und bei — 73,6° nur $1{,}47 . 10^{-7}\,\mathrm{Ohm}^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$. Sie ist also vier- bis fünfmal gröfser als die des Wassers. Der Verfasser hat auch Zersetzungsspannungen gemessen. Lösungen verschiedener Salze in Ammoniak gaben Curven, in welchen der Verfasser Knicke fand, die bei 0,48, 0,66 und 0,78 Volt immer wiederkehren sollen, er nimmt an, dass bei diesen Spannungen die Ionen NH_2', NH'' und N''' ihre Ladungen abgeben. Schon im vorigen Jahre hatten auch Edward C. Franklin und Charles A. Kraus das Ammoniak als Lösungsmittel für Salze studirt[2]) und in diesem Jahre haben sie ihre diesbezüglichen Untersuchungen weiter fortgesetzt[3]). Sie fanden, dafs die Salze im Ammoniak mit wenig Ausnahmen nur etwas weniger ionisirt sind als im Wasser. Die Grenze der molekularen Leitfähigkeit der binären Salze im Ammoniak ist bei — 38° etwa 290 bis 340 Kohlrausch-Einheiten, also gröfser als im Wasser von Zimmertemperatur. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im Ammoniak ist also gröfser als die im Wasser. Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz hat für die binären Salze annähernde Gültigkeit. Quecksilbercyanid und Silbercyanid leiten zwar in der ammoniakalischen Lösung, aber merkwürdiger Weise ändern sie die molekulare Leitfähigkeit kaum mit der Verdünnung. Strontiumnitrat hat eine grofse Leitfähigkeit, wie zu erwarten, bei ihm nimmt als ternärem Elektrolyten die Spaltung mit der Verdünnung weit mehr zu, als bei den binären Elektrolyten. Merkwürdiger Weise sind auch einige Nitroverbindungen und Amidoverbindungen in der ammoniakalischen Lösung gute Leiter. Dafs Lösungen von Alkalimetallen in Ammoniak gute Leiter sind, und zwar Leiter erster Ordnung, war bekannt; es ist noch hinzuzufügen, dafs diese Lösungen ihre Leitfähigkeit mit der Verdünnung kaum ändern.

F. Dolezalek[4]) hat den Temperaturcoëfficienten des

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 477—480, 485—489, 493—500. — [2]) Dieses Jahrb. 1899, S. 54. — [3]) Amer. Chem. Journ. 23, 277—313. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 517—519.

Accumulators studirt und ist dabei zu sehr bemerkenswerthen Resultaten gelangt. Wie schon bekannt ist, steigt die elektromotorische Kraft mit der Temperatur, jedoch nur sehr wenig. Der Temperaturcoëfficient läfst sich aus der bekannten Wärmetönung der Vorgänge im Accumulator berechnen. Wenn man die Concentration der Schwefelsäure kleiner macht als üblich, so wird der Temperaturcoëfficient auch kleiner, bis er bei 0,7 normaler Säure Null wird. Bei noch schwächeren Säuren fällt dann die elektromotorische Kraft, wenn die Temperatur steigt. Ist die Säure etwa 0,0005 normal, so hat ein Accumulator von 100° eine 0,6 Volt kleinere Spannung als ein solcher von 10°. Mit dem einen Accumulator könnte man den anderen unter Gewinn von 0,6 Volt laden. Hierbei würde Wärme weit vollständiger in Elektricität umgesetzt werden, als es mit Dampfmaschine und Dynamo möglich ist. Diese Elektricitätsbereitung scheitert jedoch leider an dem Umstande, dafs ein mit so verdünnter Schwefelsäure gefüllter Accumulator nichts technisch Verwerthbares ist.

Wie Caspari gefunden hatte[1]), ist bei verschiedenen Metallen eine verschiedene Spannung zur elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff erforderlich. Für Platin ist die „Ueberspannung“ nur klein, für Blei grofs. Deshalb braucht man zur Knallgasentwickelung zwischen Platinelektroden nur 1,7 Volt, während im Accumulator Knallgas erst bei sehr viel höherer Spannung auftritt. In diesem tritt zunächst statt des Knallgases unter Verbrauch von Bleisulfat Schwefelsäure, Blei und Bleisuperoxyd auf, wofür weit mehr Energie verbraucht wird. Ein interessanter Versuch, welcher diese Verhältnisse näher illustrirt, wird von W. Nernst und F. Dolezalek[2]) in einer Arbeit über die Gaspolarisation im Accumulator mitgetheilt. Wenn man bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure als Kathode eine Platinschale nimmt, die etwas Bleisulfat enthält, so wird mit einer Bleisuperoxydanode bei einer Spannung von nur 1,60 Volt an der Kathode Wasserstoff entwickelt, ohne dafs das Bleisulfat reducirt wird. Wird aber statt der Platinschale eine Bleischale genommen, so tritt der Wasserstoff unter gleichzeitiger Reduction des Bleisulfats erst bei 1,92 Volt auf. Gegen Ende der Ladung des Accumulators steigt die Spannung bekanntlich noch mehr an. Es erklärt sich das daraus, dafs durch Verbrauch des Bleisulfats die Lösung an Bleiionen verarmt, so dafs eine immer höhere Spannung erforderlich wird, die noch vorhandenen Bleiionen abzuscheiden.

Im Anschlufs an diese Arbeit haben sich auch Strafser und

---

[1]) Vergl. dieses Jahrb. 1899, S. 29. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6 549—550.

Gahl[1]) mit der Gaspolarisation im Bleiaccumulator beschäftigt. Gegenstand der Untersuchung war im Besonderen der Einfluſs eines Antimongehaltes des verwendeten Bleies. An reinem Antimon entwickelt sich der Wasserstoff schon bei 0,31 Volt kleinerer Spannung als an reinem Blei, während die für Wasserstoffentwickelung an Antimonlegirungen erforderlichen Spannungen zwischen den für die Entwickelung an den reinen Metallen erforderlichen Spannungen liegen und sich von der Zusammensetzung der Legirungen abhängig erweisen. Die Spannung des fertig geladenen Accumulators ist aber gleich groſs, wenn reines Blei oder Hartblei mit 24 Proc. Antimon zur Anwendung gelangte. Der Wasserstoff entwickelt sich am schwersten an dichtem Blei, leichter an reinem Bleischwamm und noch um 0,1 Volt früher an antimonhaltigem Bleischwamm. Deshalb ist es für die Wasserstoffentwickelung gleichgültig, ob das Gitter der Platten aus reinem Blei oder aus Hartblei besteht, wenn nur die Masse reines Blei ist. Die Ueberspannung wird durch Antimongehalt erst dann kleiner, wenn das Antimon aus dem Gitter in die Masse gelangt.

In seiner Arbeit „Beiträge zur Theorie des Accumulators"[2]) hatte F. Dolezalek die Hydrolyse des Bleisulfats zu 15 Proc. berechnet. Bei der zu Grunde liegenden Berechnung war die Dampfdruckerniedrigung des gelösten Bleisulfats gegen die der Schwefelsäure vernachlässigt. Für sehr verdünnte Lösungen jedoch ist diese Vernachlässigung nicht statthaft, vielmehr ergiebt sich bei Berücksichtigung der durch das Bleisulfat veranlaſsten Dampfdruckverminderung, daſs das Salz in reiner wässeriger Lösung nur zu 5 Proc. gespalten ist[3]).

Wenn ein Elektrolyt zugleich Ferro- und Ferriionen enthält, so kann man durch denselben Strom hindurchschicken, ohne daſs der Elektrolyt verändert wird, denn es werden dann an der Anode ebenso viel Ferroionen aufgeladen, wie an der Kathode Ferriionen entladen werden. Die Concentrationsverschiebungen gleichen sich durch Diffusion und Strömung aus, so daſs der Elektrolyt scheinbar metallisch leitet. Das wird um so leichter erfolgen, je concentrirter der Elektrolyt in Bezug auf die betreffenden Ionen ist und je kleiner die Stromdichte erhalten wird. Durch diesen Vorgang entstehen natürlich Stromverluste, die z. B. für Accumulatoren verhängniſsvoll werden können. K. Elbs[4]) hat diesen Fall experimentell untersucht. Wenn die Accumulatorsäure 0,01 Proc. Eisen enthält, ist der Stromverlust schon merklich, bei 1 Proc. Eisen kann er auf $97^1/_2$ Proc. steigen. Deshalb darf eine Accumulatorsäure höchstens

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 11—13. — [2]) Dieses Jahrb. 1899, S. 30. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 537. — [4]) Ibid. 7, 261—263.

0,005 Proc. Eisen enthalten, d. h. sie darf beim Uebersättigen mit Ammoniak keine Eisenreaction mehr geben.

Photochemie.

Es war behauptet worden, dafs jede der beiden Linien des Natriumspectrums doppelt sei. Ch. Fabry und A. Perot[1]) haben das Phänomen geprüft und gefunden, dafs in der That jede der beiden Linien durch eine dunkle Linie nochmals halbirt ist. Die theilenden Linien aber zeigten sich mit der Temperatur veränderlich, mit steigender Temperatur wurden sie immer breiter. Schliefslich zeigte sich, dafs es sich augenscheinlich nur um eine Umkehr des Spectrums handele, indem das Licht des glühenden Natriumdampfes durch die umgebenden, kühleren Natriumdämpfe in bekannter Weise absorbirt wurde. Die beiden Natriumlinien sind also in Wahrheit einfach.

Die Thatsache, dafs die Glühstrümpfe der Auerlampen so stark leuchten, hat man auf verschiedene Weise zu erklären versucht. Einerseits nimmt man an, dafs die Temperatur der Strümpfe die normale der Bunsenflamme sei, dafs aber der Strumpfmasse ein anormal starkes Lichtausstrahlungsvermögen innewohne; andererseits glaubt man den Effect dadurch erklären zu sollen, dafs die Strumpfmasse den Verbrennungsprocefs katalytisch beschleunige, so dafs die Temperatur an der Oberfläche der Leuchtstrümpfe in der That sehr viel höher sei, als in der übrigen Flamme. Letztere Auffassung schien durch Versuche Eitner's gestützt zu werden. Gegen diese hat nun aber Herm. Thiele[2]) mit Recht Einwände geltend gemacht. In einer Arbeit „Ueber das Leuchten der Auerglühkörper“ macht er Mittheilung über Versuche, verschiedene Körper mit Hülfe der sehr heifsen Luftschicht zu erhitzen, die sich über einem arbeitenden Wehnelt-Unterbrecher befindet. Hierbei zeigte sich nun, dafs die fragliche Cer-Thor-Mischung in der That ein wesentlich höheres Lichtemissionsvermögen als specifische Eigenschaft besitzt, und dafs gerade die Mischung, welche für Glühstrümpfe die geeignetste ist, auch diese specifische Eigenschaft im höchsten Mafse aufweist.

Wenn es sich bei der Schwärzung von Halogensilber durch Licht um einen umkehrbaren Procefs handelt, so wäre ein Gleichgewicht denkbar zwischen Licht und chemischer Affinität. Es gilt dann zunächst, das Verhältnifs zwischen Lichtstärke und Halogenconcentration festzustellen. Ueber in dieser Richtung ausgeführte

---

[1]) Compt. rend. 130, 653—655. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 183—187.

Versuche berichtet R. Luther[1]) in einer Arbeit „Studien über umkehrbare photochemische Processe“. Aus der Kette Silber | Chlorsilber | Salzsäure | Halogen | Platin liefs sich die Affinität zwischen Silber und Halogen ableiten. Auch konnte die Halogenconcentration ermittelt werden, welche einer Lichtwirkung das Gleichgewicht hielt. Mit der Theorie übereinstimmende Resultate konnten aber nicht gewonnen werden, so dafs es sich hier wohl nicht um umkehrbare Processe handelt. — Interessant und wichtig ist, dafs zur Bleichung (Vernichtung) des latenten wie des sichtbaren Bildes dasselbe Oxydationspotential erforderlich ist, dafs also beide Bilder aus derselben Verbindung bestehen müssen. Für das Chlorsilberbild ist dieses Potential 1,44 Volt, für das Bromsilberbild 1,14 Volt. Noch ein anderes, sehr wichtiges Messungsresultat wurde erhalten: als zu Silberpulver steigende Mengen der Halogene gesetzt wurden, stiegen die Potentiale anfangs sehr langsam, als das zugesetzte Halogen $^1/_2$ Aequ. betrug, stieg aber beim Chlor das Potential sehr rasch auf 1,44, beim Brom auf 1,14. Hier blieben nun aber die Potentiale constant, bis 1 Aequ. der Halogene zugegeben war. Hieraus ist zu schliefsen: es existiren die Verbindungen Ag_2Cl und Ag_2Br einerseits, die Verbindungen $AgCl$ und $AgBr$ andererseits. Zwischenliegende Verbindungen, wie z. B. Ag_3Cl oder Ag_3Cl_2, deren Existenz zuweilen behauptet wurde, giebt es nicht, ebensowenig lösen sich die Verbindungen Ag_2Cl und $AgCl$ gegenseitig auf. Das latente und das sichtbare Bild, welche durch Belichten von Halogensilber bei Abwesenheit organischer Substanzen auftreten, bestehen wahrscheinlich aus den Subhalogenverbindungen. Die hier geschilderten Resultate hat der Verfasser auch in einer vorläufigen Notiz über die Natur des latenten Bildes und den sogenannten Eder'schen Versuch mitgetheilt[2]). Wenn man Silber ohne Druck auf eine Trockenplatte bringt, so mifsglückt der Eder'sche Versuch, wenn man in die Bromsilbergelatineplatte aber Silberpulver, Quarzpulver oder Silberbromür einreibt, so kommt beim Entwickeln unter dem Quarz keine Schwärzung vor, wohl aber unter dem Silber und noch mehr unter dem Silberbromür.

Mit der Theorie des photographischen Processes hat sich auch J. Precht[3]) beschäftigt. Er führt eine ganze Reihe von Thatsachen an, welche es unwahrscheinlich machen, dafs das latente Bild aus metallischem Silber bestehe, wie man es bei dem entwickelten und fixirten Bilde anzunehmen hat; denn letzteres verschwindet durch kalte, concentrirte Salpetersäure bis auf kleine, vielleicht nicht aus Silber bestehende Spuren fast momentan, wäh-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 628—680. — [2]) Arch. f. wissenschaftl. Photogr. 1, 272—274. — [3]) Ibid. 2, 1—8.

rend das latente Bild durch die Salpetersäure nur sehr langsam zerstört wird. Der in Salpetersäure nicht lösliche, also wohl nicht aus Silber bestehende Antheil des fertigen Bildes entsteht übrigens erst durch die Fixation und ist vielleicht Schwefelsilber; denn das unfixirte, nur entwickelte Bild ist in Salpetersäure vollständig löslich. Aus der Möglichkeit physikalischer Verstärkung darf man nicht auf Gegenwart von Silberkeimen schliessen. Bei kritischer Besprechung derselben Frage kommt K. Schaum[1]) zu dem Schlufs, dafs das latente Bild in allen seinen Eigenschaften weder durch die Silberkeimtheorie, noch durch die Subhaloidtheorie, noch durch die Structurtheorie vollständig erklärt werde. Der Entwickelungsvorgang jedoch beruhe stets auf der Wirkung von Metallkeimen, sei es nun, dafs diese in Folge von Oberflächenbeschaffenheiten abgeschieden würden, oder dafs sie erst aus Subhaloiden entständen, oder dafs das Licht sie direct gebildet habe.

Die chemische Verwandtschaft.

Das immer noch so dunkle Capitel der Katalyse wurde auch im Berichtsjahre mehrfacher Bearbeitung unterzogen. Alexandre de Hemptinne[2]) hat die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetates unter dem beschleunigenden Einflusse von Salzsäure in Gemischen von Wasser und Aceton gemessen. Wenn die Leitfähigkeit durch Aenderung der Lösung steigt, so steigt auch die Constante der Reactionsgeschwindigkeit, jedoch weniger schnell. Es ist eben nicht nur die Concentration der Wasserstoffionen ausschlaggebend, sondern auch das Lösungsmittel als solches übt einen katalytischen Einflufs auf die Verseifung aus. Bei Verseifungen in Wasser-Glycerin-Mischungen treten diese Einflüsse noch deutlicher hervor. Hier treten überhaupt Störungen dadurch ein, dafs sich Essigsäure mit Glycerin unter dem Einflusse der Salzsäure verestert.

Hoch interessante Resultate hat eine Untersuchung von G. Bredig und R. Müller von Berneck[3]) „Ueber anorganische Fermente“ ergeben. In dem vorliegenden ersten Theile der Arbeit werden Mittheilungen über Platinkatalyse und über die chemische Dynamik des Wasserstoffsuperoxyds gemacht. Als katalysirendes Platinpräparat diente die colloidale Lösung, welche man nach Bredig aus einer Platinkathode durch den Lichtbogen unter Wasser erhält. Solche Präparate wirken ganz wie Platinmohr, gestatten aber ein genaues und bequemes Dosiren. In dieser Form wirkt Platin

[1]) Arch. f. wissenschaftl. Photogr. 2, 9—16. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 35—41. — [3]) Ibid. 31, 258—353.

noch in ganz aufserordentlicher Verdünnung. Ein Grammatom gelöst in 70 Mill. Liter Wasser beschleunigt die Zersetzung der mehr als millionenfachen Menge Wasserstoffsuperoxyd noch sehr mefsbar, und zwar verläuft die Zersetzung monomolekular nach dem Schema $H_2O_2 = H_2O + O$ (also nicht $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$!). Fremde Stoffe beeinflussen die Wirkung des Platins in sehr verschiedener Weise, oft sehr stark. Besonders interessant ist das „Vergiften" des Platins. Merkwürdiger Weise wird das Platin vielfach durch dieselben Stoffe „getödtet", welche auch die organischen Fermente unwirksam machen. So wirkt Blausäure 1 : 1 000 000 normal schon stark hemmend, fast ebenso stark Schwefelwasserstoff und Sublimat. Die Platinlösung hat weiter mit den organischen Fermenten noch das gemein, dafs sie sich von der Vergiftung „wieder erholen" kann. Die Wirkung des colloidalen Platins auf Wasserstoffsuperoxyd kann nicht (nach Gernez) dadurch erklärt werden, dafs es die Uebersättigung der Lösung an Sauerstoff mechanisch aufhöbe, denn dann müfsten poröse Körper (Glaspulver) ebenso wirken, es müfste aber auch das colloidale Platin andere übersättigte Gaslösungen (Sodawasser) zum Aufschäumen bringen, was jedoch nicht der Fall ist. Da andere Colloide nicht ebenso auf Wasserstoffsuperoxyd wirken, bleibt die Erklärung des Vorganges einstweilen noch dunkel.

Die Neutralsalzwirkung bei Katalysen ist von Hans Euler[1]) untersucht worden. Bei der Inversion des Rohrzuckers durch Salzsäure ist die Wirkung kleiner Mengen Neutralsalz von der Concentration des Rohrzuckers nahezu unabhängig, bei gröfseren Salzmengen aber ist das nicht mehr der Fall, hier nimmt die beschleunigende Wirkung mit der Concentration des Rohrzuckers zu. Wenn die Temperatur steigt, geht die Neutralsalzwirkung zurück. Die Wirkung des Salzes ist relativ um so stärker, je verdünnter die Säure ist, bei concentrirteren Säuren verschwindet sie gänzlich. Die Wirkung der Salze auf die Ester ist viel kleiner als auf Zucker. Merkwürdiger Weise wird die verseifende Wirkung der Kalilauge auf Ester durch Chlorkalium erhöht, durch Kaliumnitrat, Kaliumbromid und besonders durch Kaliumjodid aber verringert. — Eine auch nur einigermafsen befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen wird sich so leicht nicht geben lassen.

James Walker und William Cormack[2]) haben die Dissociationsconstante sehr schwacher Säuren bestimmt. Folgende kleine Tabelle giebt einen Ueberblick der Resultate:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 348—359. — [2]) Proc. Chem. Soc. **15**, 208.

Salzsäure	—	91,4
Essigsäure	180 000	1,3
Kohlensäure	3 040	0,174
Schwefelwasserstoff	570	0,075
Borsäure	17	0,013
Cyanwasserstoff	13	0,011
Phenol	1,3	0,0037

Die erste Zahlenreihe giebt die Ostwald'sche Dissociationsconstante, um Nullen zu vermeiden, multiplicirt mit 10^{10}, die zweite Zahlenreihe giebt an, wie viel Procent der Säuren in 0,1 normalen Lösungen ionisirt sind. Die Borsäure z. B. ist also nur $^1/_{100}$ so stark als Essigsäure.

Anorganische Chemie.

Von

W. Muthmann.

Unter den in diesem Jahre verstorbenen Chemikern finden sich drei Namen, welche auf dem Gebiete der anorganischen Chemie bekannt geworden sind. Es sind dies Theodor Salzer, der Entdecker der Unterphosphorsäure, Robert Schneider, welcher sich durch seine zahlreichen Arbeiten über Antimon und Wismuth grofse Verdienste in der anorganischen Chemie erworben hat und S. Shaw, der 1883 eine wichtige Untersuchung über die Pentathionsäure ausführte.

Literatur. Die in diesem Jahre neu erschienenen Lehrbücher mögen nur dem Titel nach hier kurz erwähnt werden, da dieselben den Lesern dieses Jahresberichtes schon bekannt sein dürften:

J. H. van't Hoff: Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, III. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

A. F. Hollemann: Lehrbuch der Chemie, II. Theil, anorganische Chemie; gemeinschaftlich mit W. Manchot. Deutsche Ausgabe.

W. Ostwald: Grundlinien der anorg. Chemie.

H. Erdmann: Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl.

F. Krafft: Kurzes Lehrbuch der Chemie (anorg. Theil), 4. Aufl.

R. Arendt: Technik der Experimentalchemie, 3. Aufl.

H. Moissan: Le Fluor et ses composés.

P. Lebeau: Le Silicium et ses combinaisons artificielles.

A. Classen: Handbuch der analytischen Chemie, II. Theil.

C. R. Fresenius: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, I. Band, 6. Auflage, 4. Abdruck.

W. v. Miller u. Kiliani: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 4. Auflage.

H. Kayser: Handbuch der Spectroskopie, I. Band.

A. Classen: Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, I. Band.
Ad. Stöckhardt's Schule der Chemie, 20. Auflage, bearbeitet von Lassar-Cohn.

Allgemeines.

Ueber die Namen der chemischen Elemente hat Paul Diergart[1]) eine etymologische Untersuchung angestellt. — Edward W. Morley[2]) hat dargelegt, dafs unsere Kenntnifs über das Verhältnifs der Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff noch ziemlich unbefriedigend ist, und deshalb weitere, insbesondere auch gewichtsanalytische Bestimmungen wünschenswerth sind.

N. S. Kurnakow[3]) hat die Legirungen von Kalium und Natrium mit Quecksilber auf Zusammensetzung und Löslichkeit, mit A. N. Kusnezow die Legirungen von Natrium mit Cadmium, Wismuth und Blei untersucht.

Eine genauere Bestimmung der Härte der Metalle, als durch die Moss'sche Scala möglich, versucht F. Auerbach[4]) und findet mit Hülfe interessanter Untersuchungsmethoden und entsprechender Berechnungen folgende relative Zahlen für verschiedene Metalle:

Metall	Stahl mittelhart	Cu hart	Bronze	Messing	Au	Cu weich	Ag	Al	Pb
Härte . .	361	143	127	107	97	95	91	52	10
Mineral .	Quarz	Apatit		Flufsspath	Kalkspath			Borsäure	Gyps

Allgemeine analytische Methoden.

Um eine Einheitlichkeit in der Bezeichnung und Stärke der Reagentien bei analytischen Arbeiten zu haben, schlägt v. Grueber[5]) für die wichtigsten Säuren, Laugen etc. ein- für allemal einzuhaltende Dichten bezw. Procentgehalte vor.

An einigen der im Laboratorium häufig gebrauchten Apparate sind wesentliche Aenderungen vorgeschlagen worden; so für den Péligot-Absorptionsapparat von F. Pannertz[6]), welcher auch einen Ammoniak-Bestimmungsapparat construirte, den Goochtiegel von W. C. Heraeus[7]); einen Veraschungsapparat aus

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 497—581. — [2]) Journ. Chem. Soc. 22, 51—61. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 927—948; Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 439—462. — [4]) Ann. d. Phys. [4] 3, 108—115. — [5]) Chem.-Ztg. 24, 1. — [6]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 318—320. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 745.

Platin, in dem die Verbrennungsproducte gewaschen und Luft durchgesaugt werden kann, schlägt G. M. Tucker [1]) vor.

Im Diphenylcarbazid hat P. Cazeneuve [2]) ein sehr empfindliches Reagens auf Kupfer, Quecksilber, Eisenoxyd und Chromsäure gefunden.

Mikrochemische Reactionen. A. C. Huysse [3]) beobachtete, dafs Salze von Kalium, Rubidium und Cäsium [4]) mit Natriumwismuththiosulfat, $Na_3Bi(S_2O_3)_3$, in wasser-alkoholischer Lösung gelbgrüne Nädelchen von $K_3Bi(S_2O_3)_3$ geben; Thiosulfat weist man mit Thallonitrat nach, während Indiumsulfat mit Chlorcäsium und Schwefelsäure Octaëder von Indium-Cäsiumalaun, Indiumfluorid aber mit Fluorammon Octaëder von Indiumammoniumfluorid liefert; ebenso geben Indiumsalze mit Quecksilberammonrhodanid charakteristische Krystalle. M. E. Pozzi-Escot [5]) hat seine Arbeiten [6]) über mikrochemische Reactionen fortgesetzt und beschreibt dieselben von Ca, Sr, Ba, Be, Mg, Zn, Cd, Cu, Ag, Hg, Al, La, Di, Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Sn, Pb, Ti, Pt, Ir, Rh, Ru, Pd, V, U, Wo, Mo, Au und Zr, wozu er Abbildungen der Krystalle beigiebt.

Gegen Cl. Winkler und F. W. Küster wahrt sich Heinrich Paweck [7]) die Priorität der Anwendung von Netzelektroden zur Abscheidung von Metallen, was ihm auch Winkler [8]) zugesteht, während Küster [9]) darauf aufmerksam macht, dafs schon vier Jahre vor Paweck ähnliche Elektroden von Specketer und Elbs verwendet wurden.

Um aus tragbaren Reagentienkästen die unbequeme Salzsäure zu entfernen, schlagen Joseph W. Richards und Normann S. Powell [10]) die Verwendung von Weinsäure (bei Prüfung auf Carbonate 20proc. und heifs) vor. — Einen bedeutenden Fortschritt würde der von R. Abegg und W. Herz [11]) vorgeschlagene Gang zur analytischen Trennung und Erkennung der Säuren in ein und derselben Lösungsmenge bedeuten, wenn ihm nicht, wie W. Fresenius [12]) nachweist, mancherlei Mängel anhaften würden.

Allgemeines über Titrirmethoden. Im isländischen Doppelspath findet Orme Masson [13]) ein ideales Mittel für die Einstellung von Normalsalzsäure, Arthur Bornträger [14]) schlägt dagegen das saure weinsaure Kalium als die bequemste Urtitersubstanz vor, wohingegen er Bernsteinsäure (Petersen), Soda

---

[1]) Journ. f. Landw. 48, 64—66. — [2]) Journ. Pharm. Chem. [6] 12, 150—156; Bull. soc. chim. [3] 23, 701—706; Compt. rend. 131, 346—347. — [3]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 355—359. — [4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 9—11. — [5]) Ann. chim. anal. appl. 4, 375—380, 397—401; Compt. rend. 130, 1136. — [6]) Ibid. 4, 308—334. — [7]) Chem.-Ztg. 24, 855—856. — [8]) Ibid. 24, 985—986. — [9]) Ibid. 24, 986. — [10]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 117—121. — [11]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 236—339. — [12]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 566—574. — [13]) Chem. News 81, 73—75. — [14]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 975—976.

(Mohr-Classen und Lunge) und Borax (Salzer) nicht empfehlen kann; ferner soll Kalilauge besser sein als Natronlauge, weil diese Glas stärker angreift.

L. Magnier de la Source[1]) macht darauf aufmerksam, dafs bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator je nach der Temperatur verschiedene Resultate erhalten werden.

Eine sehr genaue und einfache Methode zur jodometrischen Bestimmung von Mineralsäuren giebt Franz Fessel[2]) an, welche auf dem durch folgende Gleichungen angezeigten Principe beruht:

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6J \text{ und}$$
$$KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + 3J_2.$$

Borsäure, Phosphorsäure und organische Säuren, sowie deren Salze, verhindern die Titration (siehe hierzu: Gunner Jörgensen[3]).

Indicatoren. Im Laufe des heurigen Jahres ist eine ganze Reihe neuer Indicatoren vorgeschlagen worden. G. S. Fraps[4]) constatirte, dafs Indicatoren in der Natur aufserordentlich oft vorkommen und macht 75 Arten gefärbter Blumen, die solche enthalten, namhaft. Das in den Rhizomen von Perezia adnata Gray enthaltene Perezol wird von Alkalien malvenrosa gefärbt, mit Säuren bleibt es farblos [Duyk[5])].

Das von Alkalien gelb gefärbte p-Nitrophenol, $NO_3 . C_6H_4(OH)$, empfiehlt L. Spiegel[6]) als Ersatz für Methylorange, da es von Kohlensäure auch unverändert bleibt, aber einen schärferen Farbenumschlag zeigt. Eine gröfsere Empfindlichkeit als andere Indicatoren soll das von Paul Gloefs[7]) vorgeschlagene Luteol (Oxychlordiphenylchinoxalin von Autenrieth) besitzen; mit Soda, Aetzalkalien und Ammoniak schon in der Kälte lebhaft gelb, wird es mit Säuren völlig farblos. Ferrisalicylat soll nach Jules Wolff[8]) ein guter Indicator bei der Titration von Borsäure mit H_2SO_4 (violett) sein.

Ein Verfahren zur Aufschliefsung von Silicaten durch Erhitzen mit Ammonsalzen hat sich E. Besenfelder[9]) schon vor längerer Zeit patentiren lassen, und giebt einige Einzelheiten darüber an.

Argongruppe und Luft.

Die Löslichkeitsverhältnisse von Argon und Helium in Wasser hat Tadeusz Estreicher[10]) bestimmt und zwar mit dem Apparat von Ostwald, an welchem er einige Abänderungen vornahm.

---

[1]) Ann. chim. anal. appl. 5, 121; 5, 161—164. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 67—86. — [3]) Ibid. 24, 183—187. — [4]) Amer. Chem. Journ. 24, 271—276. — [5]) Ann. chim. anal. appl. 4, 372—374. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2640—2641. — [7]) Mon. scient. [4] 14, I, 140. — [8]) Compt. rend. 130, 1128—1131; Zur Unters. d. Nahrungs- und Genufsmittel 3, 600—605. — [9]) Chem.-Ztg. 24, 421—422. — [10]) Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 176—187.

Bei 760 mm absorbirt 1 Vol. H_2O:

	0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°
Argon . .	0,05780	0,05080	0,04525	0,03790	0,03256	0,02865	0,02567
Helium . .	0,01500	0,01460	0,01442	0,01386	0,01382	0,01387	0,01404

Die Löslichkeit des Heliums ist also doppelt so grofs, als Ramsay annahm; bei 25° zeigt Helium ein Minimum der Löslichkeit, während die des Argons proportional der Temperatur fällt.

Ebenso wie Sauerstoff, Stickstoff und Luft folgt auch Argon nicht dem Maxwell'schen Gesetz, denn seine Zähigkeit ist nicht der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional [Rayleigh [1])]; aufserdem wurde constatirt, dafs Argon schneller durch Kautschuk diffundirt als Luft, jedoch ist der Unterschied nicht so bedeutend, dafs auf diesem Wege eine Gewinnung von Argon aus Luft zweckmäfsig erscheint [2]).

R. Nasini, F. Anderlini und R. Salvadori [3]) fanden an Gasen, die sie für Argon halten, und welche aus der Hundsgrotte, den Vesuvfumarolen und den Albulischen Wässern stammen, im ultrarothen Theil des Spectrums die noch unbekannten Linien: λ = 798,0; 803,0; 814,0; 832,0; 845,0; 857,0.

A. Ladenburg und C. Krügel [4]) haben den Verdampfungsrückstand von 850 Liter flüssiger Luft nach Entfernung des Sauerstoffs (mit Kupfer) und Stickstoffs (nach Rayleigh und Ramsay) genau untersucht. Die fractionirte Destillation der Flüssigkeit hinterliefs einen krystallinischen Rückstand vom Schmelzp. — 147°, der schnell verdampfte und das Kryptonspectrum (D_4 586,9 und 558,1) sehr glänzend, Argon dagegen nur schwach und unvollständig zeigte. Das Gas hatte die Dampfdichte 58,1 (O = 32), welche sich auch nach völliger Entfernung des Stickstoffs kaum änderte (58,67). Danach hätte also Krypton ein niedrigeres Atomgewicht, als Ramsay annahm. Die Argonelemente (Helium, Neon, Argon und Krypton) würden im periodischen System eine Verticalreihe vor den Alkalien einnehmen. Später fanden Ladenburg und Krügel [5]), dafs Krypton sich in zwei Theile zerlegen läfst, deren einer die Dichte 59,01 hatte.

Durch Erhitzen von Cyan in einem mit eisernen Nägeln gefüllten Glasrohre erhielt T. L. Phipson [6]) ein farb- und geruchloses, unbrennbares, von Kalilauge nicht absorbirbares Gas mit dem Litergewicht (0° und 30 Zoll) = 1,8 — 1,81, welche Beobachtungen ihm allein schon genügen, es als Argon anzusprechen.

Luft. G. Hinrichs [7]) hat die Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen aus der Laplace'schen Formel berechnet

[1]) Proc. Roy. Soc. London 64, 68—74. — [2]) Philos. Mag. [5] 49, 220—221. — [3]) Gazz. chim. ital. 30, I, 189—196. — [4]) Sitzungsber. Akad. Wiss. Berlin 16, 212—217. — [5]) Ibid. 1900, S. 727—728. — [6]) Chem. News 81, 230. — [7]) Compt. rend. 131, 442—443.

und kommt dabei zu Zahlen, welche von den experimentellen Beobachtungen sehr abweichen:

Höhe in Myriametern	CO_2	O_2	A	N_2	H_2
0	0,03	21,00	1,2	77,75	0,02
3	0,00	13,90	0,28	85,18	0,04
6	0,00	7,52	0,00	75,54	16,94
10	0,00	0,3	0,00	4,6	95,1

Die Kohlensäurebestimmung nach Pettenkofer liefert nach den Beobachtungen von James Walker[1]) fast stets zu hohe Werthe, weil während der Titration Kohlensäure aus der ausgeathmeten Luft absorbirt wird; um dies zu vermeiden, construirt er einen geeigneten Apparat. Auch E. A. Letts und R. F. Blake[2]) schlagen Verbesserungen der Pettenkofer'schen Methode vor.

Wasserstoff und Wasser.

Lord Rayleigh[3]) trocknete Wasserstoff einerseits in der üblichen Weise durch Phosphorpentoxyd, andererseits, indem er ihn langsam ein dünnes, von flüssiger Luft umgebenes Glasrohr passiren liefs, und stellte fest, dafs er in beiden Fällen dieselbe Dichte besafs.

Gregory Paul Baxter[4]) hat eingehende Untersuchungen über den Einschufs von Wasserstoff durch Kobalt, Nickel, Kupfer und Silber angestellt.

Eine Werthbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd und Alkalipersulfaten führt B. Grützner[5]) in der Weise aus, dafs er mit gemessenem Volumen $^1/_{10}$-normalarseniger Säure und Aetzkali allmählich zum Kochen erhitzt, und dann den Rest der arsenigen Säure mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung nach bekannter Methode zurücktitrirt. E. Rupp[6]) titrirt Wasserstoffsuperoxyd, Percarbonate und -sulfate in angesäuerter Lösung mit Jodkalium. Friedheim und E. Brühl[7]) haben festgestellt, dafs Mangansulfat eine vorzügliche Wägungsform zur Manganbestimmung ist und bestimmten das Atomgewicht des Mangans zu 55,055 $\pm$ 0,001; die von Jannasch vorgeschlagenen Methoden zur Trennung des Mangans von Kupfer, Zink, Nickel, Chrom, Eisen und Aluminium ergaben ihnen keine befriedigenden Resultate.

Mit Hülfe eines geeigneten Apparates constatirte Wm. French[8]),

[1]) Journ. Chem. Soc. London 77, 1110—1114; Proc. Chem. Soc. 16, 164. — [2]) Scient. Proc. Roy. Dublin Soc. (N. S.) 9, II, 105—270. — [3]) Chem. News 81, 193. — [4]) Amer. Chem. Journ. 22, 351—364. — [5]) Arch. d. Pharm. 237, 705—706. — [6]) Ibid. 238, 156—158. — [7]) Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 681—710. — [8]) Chem. News 81, 292—294.

dafs fein zertheiltes Platin allein (ohne Wasser oder andere Elektrolyte) die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht bewirken kann; demnach scheint die katalytische Wirkung des Platinschwammes nur bei Gegenwart eines Elektrolyten stattzufinden, und sie darf nicht als „Oberflächenwirkung“ erklärt werden.

Die Lösungswärme des wasserfreien Hydroperoxyds (Wasserstoffsuperoxyd) berechnet De Forcrand[1]) zu + 0,460 Cal., die Schmelzwärme zu — 2,70 Cal. und den thermischen Werth der Hydroxylgruppe im festen Hydroperoxyd zu + 34,07 Cal. für eine Hydroxylgruppe.

F. Malmejac[2]) hat einen einfachen Apparat zur Entnahme von Wasserproben aus verschiedenen Tiefen construirt.

Die Bestimmung der Härte des Wassers wurde von Giulio Marpurgo[3]), Verbièse[4]) und Schille Carnevali[5]) zum Gegenstand verschiedener Arbeiten gemacht.

Einen Apparat zur Bestimmung der Luft im Wasser hat H. Pellet[6]) construirt. Auf Grund der Röntgen'schen Hypothese, der zu Folge flüssiges Wasser eine ungesättigte Lösung von Eismolekülen in Wassermolekülen ist, sucht Hugo Witt[7]) die verschiedenen physikalischen Constanten des Wassers zu berechnen.

A. Bach[8]) vermuthet die Existenz höherer Wasserstoffsuperoxyde (H_2O_4), welche aber Henry E. Armstrong[9]) und J. W. Brühl[10]) bestreiten.

Die Dielektricitätsconstante des Wasserstoffsuperoxyds hat H. T. Calvert[11]) zu 84,7 (45,9proc.) und 92,8 (für reines H_2O_2) bestimmt; es zeigt keine anomale elektrische Absorption und würde demnach keine freien Hydroxylgruppen enthalten. A. Baeyer und V. Villiger[12]) erblicken dagegen in den von ihnen bei der Untersuchung des Diäthylperoxyds erhaltenen Ergebnissen eine Bestätigung der bisher angenommenen Wasserstoffsuperoxydformel HO.OH. — Um eine bequeme Nomenclatur der Superoxyde im Allgemeinen zu ermöglichen, haben sie für das Wasserstoffsuperoxyd den Namen Hydroperoxyd eingeführt[13]).

---

[1]) Compt. rend. 130, 1620—1622. — [2]) Journ. Pharm. Chim. [6] 12, 271—272. — [3]) Giorn. Farm. Chim. 50, 440—445. — [4]) Ann. chim. anal. appl. 5, 89—91. — [5]) Staz. sperim.-agrar. ital. 33, 365—372. — [6]) Ann. Chim. anal. appl. 5, 369—370. — [7]) Ofersigt af Kongl. Vetenskap-Akad. Förhandl. 1900, p. 63—83. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1506—1517; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 10, 5—24. — [9]) Proc. Chem. Soc. 16, 134. — [10]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1709—1710. — [11]) Wiedem. Ann. [4] 1, 483—485. — [12]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3387. — [13]) Ibid. 33, 2479.

Familie I, Hauptgruppe: Li, Na, K, Rb, Cs.

Lithium. Den Schmelzpunkt des Lithiums hat Georg W. A. Kahlbaum[1]) zu 186° C. bestimmt.

Silberweifses Lithiummetall erhielt Louis Kahlenberg[2]) durch Elektrolyse von Chlorlithium in Pyridin unter Anwendung einer Kohlenanode und einer Eisen- oder Platinkathode bei 0,2 bis 0,3 Amp. Dichte pro 100 qcm.

De Forcrand[3]) hat durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Lithiumlösungen ein Peroxydhydrat, $Li_2O_2 . H_2O_2 . 3 H_2O$, erhalten, das über Phosphorpentoxyd allmählich in Li_2O_2 übergeht. Analog verhält sich $CaO_2 . 8 H_2O$[4]). — Wie Lithiumchlorid giebt auch Lithiumbromid mit Ammoniakgas vier verschiedene Verbindungen, welche bei — 18° ($LiBr . 4 NH_3$), 71,5 bis 87° ($LiBr . 3 NH_3$), 87 bis 95° ($LiBr . 2 NH_3$) und bei mehr als 95° ($LiBr . NH_3$) entstehen bezw. beständig sind [J. Bonnefoi[5])].

Kalium. H. Neubauer[6]) hat eine abgekürzte Methode der Kaliumbestimmung in den Kalisalzen ausgearbeitet.

Die Eigenschaft des Natriumkobaltnitrits, mit Kalisalzen einen schwer löslichen Niederschlag ($K_2NaCO(NO_2)_6 . 6 H_2O$) zu bilden, verwenden R. Haliburton Adie und Thm. Barlow Wood[7]) zu einer Kaliumbestimmung neben Natrium; eine detaillirte Beschreibung der Herstellung dieses Reagenzes giebt Einar Biilmann[8]).

Eine titrimetrische Bestimmungsmethode für Alkalicarbonate neben Bicarbonaten mittelst Kaliumbisulfat (Indicator Phenolphtaleïn) hat Frank K. Cameron[9]) ausgearbeitet.

Auf der Bildung eines weissen Niederschlages aus Kalisalzlösungen durch Phosphorwolframsäure, $H_4PW_{10}O_{38} . 8 H_2O$, beruht eine Kaliumbestimmungsmethode von E. Wörner[10]), für welche indessen Wavelet[11]) die Priorität in Anspruch nimmt.

Guntz und Férée[12]) stellten krystallisirte Amalgame von Kalium und Natrium her: Hg_6Na (cubische Krystalle), Hg_5Na, Hg_4Na, Hg_3Na, $Hg_{12}K$, $Hg_{10}K$, $Hg_{18}K$.

Natrium. Das von Vernon Harcout[13]) entdeckte Natriumsuperoxydhydrat, $Na_2O_2 . 8 H_2O$, stellte De Forcrand[14]) durch Auflösen von Natriumsuperoxyd (1 Thl.) in Wasser (4 Thle.) und nachfolgendes Krystallisiren in der Kälte her.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 220—221. — 2) Journ. Phys. Chem. 3, 601—603. — 3) Compt. rend. 130, 1465—1468. — 4) Ibid. 130, 1388—1391; ibid. 130, 1308—1311. — 5) Ibid. 130, 1394—1397. — 6) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 481—502. — 7) Journ. Chem. Soc. London 77, 1076—1080; Proc. Chem. Soc. 16, 17—18. — 8) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 284—289. — 9) Amer. Chem. Journ. 23, 471—486. — 10) Ber. d. d. pharm. Ges. 10, 4—6. — 11) Ann. chim. anal. appl. 5, 89—292. — 12) Compt. rend. 131, 182—184. — 13) Chem. Soc. Quart. Journ. 15, 276. — 14) Compt. rend. 129, 1246—1249.

Die nach der allgemein angenommenen Structur der schwefligen Säure, $H-SO_3H$, möglichen zwei Isomeren des Kalium-Natriumsulfits ($K-SO_3Na$ und $Na-SO_3K$) konnte Geo. S. Fraps[1]) nicht darstellen.

Rubidium und Cäsium. Die Volumenzunahme beim Schmelzen des Rubidiums bestimmte Moritz Eckardt[2]) dilatometrisch zu 0,01657 cm³ für 1 g Rubidium und 0,01393 cm³ für 1 g Cäsium.

Hugh Marshall[3]) fand, dafs die Persulfate von Rubidium, Cäsium und Thallium isomorph mit Ammonpersulfat und isodimorph mit Kaliumpersulfat sind.

Moritz Eckardt[4]) bestimmte verschiedene physikalische Eigenschaften des Cäsiums: $d_{40^0} = 1,8273$. Schmelzp. = 26,37° C. Die Leitfähigkeit kurz oberhalb des Schmelzpunktes (27°) ist 3,63 (Ag = 100), specifische Wärme = 0,04817, Atomwärme = 6,406, Schmelzwärme (für 1 g Cs) = 3,73 Cal. Volumenänderung beim Erstarren für 1 g geschmolzenes Cäsium = 0,02627 cm³ oder 2,627 Proc. Contraction. Wirklicher Ausdehnungscoëfficient (zwischen 27 bis 100° C.) = 0,0003948 für 1° Temperaturzunahme. Daraus berechnet sich für festes Cäsium $d_{26^0} = 1,887$, für flüssiges Cäsium $d_{27^0} = 1,836$.

Familie I, Nebengruppe: Cu, Ag, Au.

Kupfer. Aus einer ammoniakalischen Kupferjodidlösung setzen sich, wie Pozzi-Escot[5]) gefunden hat, mit Jodammonium oder -Natrium charakteristische Krystalle ab, welche zwar unbeständig sind, aber zum mikroskopischen Nachweis des Kupfers benutzt werden können.

Die Löslichkeit des Cuprichlorids in einigen organischen Lösungsmitteln hat Oechsner de Coninck[6]) bestimmt.

Einige von F. Mawrow[7]) angestellte Versuche zur Darstellung des kupfersauren Kaliums durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge (nach Dammer's Handbuch d. anorg. Chem. II, 2, 658) waren ohne Erfolg.

Bei der Einwirkung von Magnesium, Zink und Eisen auf Kupfervitriollösung entsteht nach R. M. Caven[8]) neben Kupfer Wasserstoff und Kupferoxyd. Max Gröger[9]) hat die durch Fällung von Kupfersulfat mit Soda und Bicarbonat bei gewöhnlicher Tem-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 23, 202—214. — [2]) Wiedem. Ann. [4], 1, 790—792. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 48. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 378—382. — [5]) Compt. rend. 130, 90—91. — [6]) Ibid. 131, 58—60. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 233—235. — [8]) Proc. Chem. Soc. 15, 232—234. — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 127—138.

peratur entstehenden basischen Carbonate von wechselnder Zusammensetzung analysirt.

C. Schuyten[1]) erhielt aus einer kalten wässerigen Lösung von Kupfersulfat mit Kaliumdichromat und Ammoniak ein braunes amorphes Pulver von der Formel $4\,CuCrO_4 . 3\,NH_3 . 5\,H_2O$, das beim Erhitzen leicht Ammoniak, Wasser und wenig nitrose Dämpfe abgiebt.

Um die unbequeme Kupferfällung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon zu vermeiden, schlägt J. Girard[2]) die Fällung mit Thiosulfat oberhalb 80° vor, wobei Kupfersulfür und Schwefel ausfällt; M. Willenz[3]) macht darauf aufmerksam, dafs schon Vortmann und Orlowsky diese Methode empfohlen haben.

Eine quantitative Methode zur Bestimmung von Kupfer und seine Trennung von Zink, Arsen und Zinn empfehlen P. Jannasch und K. Biedermann[4]); sie reduciren das Kupfer in natronalkalischer Lösung mit Hydrazinsulfat oder -chlorid zu Metall. Eine weitere Trennungsmethode des Kupfers von den anderen Metallen, unter Beziehung der Brown'schen Methode[5]), giebt John Clark[6]) an.

Auf die quantitative Fällbarkeit des Kupfers als Oxalat gründet sich die titrimetrische Bestimmungsmethode von Ch. A. Peters[7]), welche zugleich zur Trennung von Cadmium, Arsen, Zinn und Zink vortheilhaft angewendet werden kann.

Nach L. Archbutt[8]) verdient die Hampe'sche Methode[9]) bei der Bestimmung des Sauerstoffs im Handelskupfer den Vorzug vor Abel's Silbermethode. Schliefslich giebt noch H. Bornträger[10]) einen Gang zur Analyse von Phosphorkupfer an.

Silber. Ot. Sulc[11]) hat seine Arbeiten über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd fortgesetzt; dasselbe ist ein sehr complicirter stickstoffhaltiger Körper (Ag_7NO_{11}), in dem der Verfasser Silbernitrat mit Silbersuperoxyd in Verbindung vermuthet; beim Erhitzen gehen fünf Sauerstoffatome fort und es bleibt ein Complex der Formel $Ag_7NO_3(AgNO_3 . 3\,Ag_2O)$ zurück.

Sehr sorgfältige, von V. v. Cordier[12]) ausgeführte Versuche über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber ergaben, dafs völlig trockenes Chlor auf Silber, im Licht und im Dunkeln, fast gar nicht einwirkt, feuchtes Chlor aber bei Belichtung intensiver reagirt als im Dunkeln. In indifferentem Gasstrom nimmt Chlorsilber bei der Belichtung an Gewicht ab; zuvor belichtetes Chlor zeigt eine intensivere Einwirkung auf metallisches

[1]) Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 37, 649—656. — [2]) Ann. chim. anal. appl. 4, 382—383. — [3]) Ibid. 5, 2—5. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 631—636. — [5]) Journ. Chem. Soc. London 10, 65. — [6]) Journ. Chem. Ind. 19, 27—28. — [7]) Am. Journ. Sc. Sill. [4] 10, 359—367. — [8]) The Analyst 25, 253—265. — [9]) Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 176. — [10]) Ibid. 39, 360. — [11]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 305—315. — [12]) Monatsh. f. Chem. 21, 184—199, 655—670.

Silber als unbelichtetes; auch elektrisch erregtes Chlor begünstigt die Reaction. Nur blaues und violettes Licht fördern die Entstehung von Chlorsilber. Röntgenstrahlen sind so gut wie ohne Einfluſs auf die Reaction zwischen Silber und Chlor.

Die Einwirkung trockener Salzsäure auf Silber hat Jouniaux [1]) studirt; er constatirt, daſs die Einwirkung von Wasserstoff auf Chlorsilber und die von Salzsäure auf Silber um so stärker erfolgt, je höher die Temperatur ist.

B. Grützner [2]) erhielt durch Behandeln von Silberoxyd mit Fluorammonlösung und Eintragen der filtrirten Flüssigkeit in Eiswasser ein krystallisirtes Doppelsalz von der Formel $AgF.2NH_4F.H_2O$.

Karl Hellwig [3]) stellte die complexen Silbersalze $Ag_3J(NO_3)_2$, $Ag_2J(NO_3)$, $Ag_2Br(NO_3)$, $Ag_2(CN)(NO_3)$, $Ag_3(SCN)(NO_3)_2$, K_2AgJ_3, $KAgJ_2$ und $KAg(CNS)_2$ her und bestimmte die Löslichkeit von Jod- und Bromsilber in Jod-, Brom- und Rhodankaliumlösung.

E. Mulder [4]) hat seine Untersuchungen über Verbindungen von Silbersuperoxyd mit Silbersalzen, wie sie bei der Elektrolyse entstehen, fortgesetzt und sich speciell mit der merkwürdigen Verbindung $5Ag_2O_2.2Ag_2SO_7$ beschäftigt, welche nach seiner Ansicht ein Salz einer Perschwefelsäure, H_2SO_7, enthält.

Die Reaction der Silbersalze mit Natriumthiosulfat (Bildung von Ag_2S in der Wärme durch Zersetzung des zunächst gebildeten Thiosulfats) benutzt Fr. Faktor [5]) zu einer quantitativen Silberbestimmungsmethode. — Wenig Chlorsilber neben viel Calomel kann man nicht durch Extraction mit Ammoniak nachweisen; es ist ein Behandeln des schwarzen Productes mit Salpeter-Salzsäure nothwendig, wobei das Gemenge von Mercurichloramid und Quecksilber in Lösung geht, während Chlorsilber zurückbleibt [F. Leteur [6])].

Um das Gold und Silber in Pyriten zu bestimmen, hat Wilhelm Buddëus [7]) eine Methode ausgearbeitet, desgleichen L. D. Godshall [8]) einen Analysengang von kupferhaltigen Materialien auf Gold und Silber.

Randolph Van Liew [9]) suchte die Verluste bei der Bestimmung des Goldes und Silbers in Kupferbarren, sowie ihre Ursache zu ermitteln und empfiehlt eine Methode zur Vermeidung derselben.

Gold. Einen Erklärungsversuch der Bildungsweise des natürlich vorkommenden Goldes im Quarz macht A. Ditte [10]); er beobachtete nämlich, daſs das beim Erhitzen von SO_3 mit NaCl

[1]) Compt. rend. 129, 883—886. — [2]) Arch. d. Pharm. 238, 1—3. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 157—188. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 115—165. — [5]) Pharm. Post 33, 169. — [6]) Compt. rend. 130, 248—250. — [7]) Chem.-Ztg. 24, 922—923. — [8]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 59, 455. — [9]) Eng. u. Min. Journ. New York 69, 469 u. 498; Berg- u. hüttenm. Ztg. 59, 392—394 u. 405—407. — [10]) Compt. rend. 131, 143—149.

gebildete Pyrosulfurylchlorid Gold lebhaft angreift; das Reactionsproduct zersetzt sich leicht wieder und bildet auf Quarzstücken an Rändern und Spalten Metallabscheidungen, welche dem natürlichen Golde vollkommen gleichen. Die hierfür nöthige Schwefelsäure könnte durch Zersetzung von Pyriten entstanden sein.

Der schon von Berthelot durch Einleiten von Acetylen in eine ammoniakalische Goldnatriumthiosulfatlösung erhaltene Niederschlag von Goldcarbid, Au_2C_2, ist, obgleich sehr explosiv, doch bei sehr langsamem Erhitzen ohne Explosion zersetzbar; aus reiner Goldchloridlösung fällt metallisches Gold aus, während eine alkalische Lösung oder eine wässerige oder ammoniakalische Goldcyanidlösung überhaupt nicht gefällt wird (J. A. Mathews und L. L. Watters [1]). — Da eisen- und schwefelhaltige Golderze auch nach dem Rösten beim Abtreiben ihr Gold nur schwer an Blei abgeben, schlägt Alex Girard [2]) einen Zusatz von 0,1 bis 0,2 g Silber vor. Die Ohly'sche quantitative Goldprobe, Behandeln der goldhaltigen Erze mit Bromwasser und Bildung von Goldpurpur durch Veraschen von mit der Lösung getränktem Filtrirpapier, hat Theod. Döring [3]) genau studirt; als Lösungsmittel zieht er Brom in Aether oder Brom resp. Jod in Alkalihalogeniden vor.

Berthelot [4]) untersuchte drei antike ägyptische Goldsorten auf ihren Silbergehalt und zieht daraus Schlüsse auf ihr relatives Alter.

Seine Arbeiten über die Diffusionsgeschwindigkeit des Goldes im Blei hat W. Roberts-Austen [5]) fortgesetzt; nicht nur in geschmolzenes Blei (wie er schon 1896 nachwies) diffundirt Gold mit einer täglichen Geschwindigkeit von 3 cm, sondern auch in festes Blei und zwar mit einer Geschwindigkeit von 0,023 cm pro Tag.

T. Kirke Rose [6]) untersuchte verschiedene Legirungen von Gold und Kupfer auf ihren Erstarrungspunkt. Schmelzpunktscurven von Gold- und Aluminiumlegirungen haben C. T. Heycock und F. H. Neville [7]) bestimmt.

Familie II, Hauptgruppe: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Ueber Beryllium liegt im heurigen Jahre keine Arbeit vor.

Magnesium. Auf Grund von Aetzversuchen hält C. Hlawatsch [8]) die Krystalle von metallischem Magnesium für hexagonal-holoëdrisch.

Nach den Beobachtungen von A. Röhrig und J. Treumann [9])

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 108—111. — [2]) Ann. chim. anal. appl. 5, 287. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 59, 49—51, 73—76 u. 97—99. — [4]) Ann. chim. phys. [7] 21, 202—204; Compt. rend. 131, 461—463. — [5]) Proc. Roy. Soc. London 67, 101—105. — [6]) Ibid. 67, 105—112. — [7]) Chem. News 80, 281. — [8]) Zeitschr. f. Krystall. 32, 497—498. — [9]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 6, 241—243.

setzen sich Magnesiumsalze ($MgCl_2$ und $MgSO_4$) mit Calciumcarbonat unter hohem Druck (15 Atm.) und höherer Temperatur völlig um in $MgO + CaCl_2 + CO_2$ bezw. $CaSO_4 + CO_2$.

Die Einwirkung von metallischem Magnesium auf eine Reihe Schwermetallsalzlöungen hat H. Mouraour[1]) studirt; es bildet sich Wasserstoff und Magnesiumhydroxyd, welches sich meist in der Flüssigkeit auflöst. Bei der Trennung von Aluminium und Magnesium mit Ammoniak hat man nach W. Schieber[2]) zu berücksichtigen, dafs auch bei Gegenwart von viel Ammonsalzen durch überschüssiges Ammoniak Magnesiumhydroxyd ausgefällt wird.

Calcium. Geelmuyden[3]) benutzt das Calciumcarbid zur Reduction verschiedener Metalloxyde und -Sulfide (B_2O_3, FeS_2, MgS etc.), wodurch er das entsprechende Metall erhielt. — W. H. Hess[4]) empfiehlt, Calciumoxalat bei der quantitativen Analyse nicht in Oxyd, sondern durch Verglühen mit Ammonsulfat und Nitrat in Calciumsulfat überzuführen. Den Kalk vor dem Eisen, Aluminium und Mangan durch Ammonoxalat nach Weinsäure und Ammoniakzusatz zu fällen, empfiehlt L. Blum[5]).

Strontium und Baryum. Ueber die Bildungs- und Neutralisationswärmen der Superoxyde der alkalischen Erden hat De Forcrand[6]) umfassende Studien unternommen; aus den bei der Reaction von Baryumhydroxyd mit Hydroperoxyd auftretenden Wärmetönungen ergiebt sich, dafs dabei zwei verschiedene Verbindungen entstehen, von denen die eine die Formel $BaO_2 . H_2O_2$ besitzt, während die andere sehr viel reicher an Wasserstoffsuperoxyd ist und 10 bis 12 Moleküle davon auf ein Molekül Baryumoxyd enthält. Bei der Untersuchung des Calcium- und Strontiumperoxydhydrats kommt er zu ganz analogen Resultaten.

Ernest Dumesnil[7]) hat ein Verfahren zum qualitativen Nachweis von Baryum, Strontium und Calcium ausgearbeitet, welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Chromate in siedendem Wasser und der Unlöslichkeit des Baryumchromats in Chlorammonlösung beruht; aufserdem schlägt F. W. Küster[8]) eine Trennungsmethode dieser Metalle durch gemischte Sulfat- und Carbonatlösungen wechselnder Concentration vor.

Die Existenz des von Kippenberger (Grundl. f. d. Nachw. v. Giftstoffen 1897, S. 222) beschriebenen Ammoniumbaryumphosphats konnte L. Barthe[9]) nicht bestätigen.

---

[1]) Compt. rend. 130, 140—141. — [2]) Oesterr. Chem.-Ztg. 3, 83—84. — [3]) Compt. rend. 130, 1026—1029. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 477—478. — [5]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 152—155. — [6]) Compt. rend. 130, 778—780, 834—837, 1250—1251 u. 1017—1019. — [7]) Ann. chim. phys. [7] 20, 125—135. — [8]) Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. und Aerzte 1899, II, S. 128—130. — [9]) Bull. soc. chim. Paris [3] 23, 422—425.

Familie II, Nebengruppe: Zn, Cd, Hg.

Zink und Cadmium. Nach den Bestimmungen von Daniel Berthelot[1]) liegt der Siedepunkt des Zinks bei 920°, der des Cadmiums bei 778°, Werthe, welche mit denen von Holborn und Day, Callendar und Carnelley recht gut übereinstimmen.

Die quantitative Bestimmung des Zinks als Sulfat liefert nach Wilh. Euler's[2]) Untersuchungen gute Resultate.

Edmund H. Miller und E. J. Hall[3]) studirten den Einflufs von Salzsäure, Magnesiumsulfat, Chlorcalcium, Chlorammon, Aluminiumsulfat, Blei- und Wismuthsalzen auf die Genauigkeit der Zinktitration mit Ferrocyankalium.

Ganz analog seiner volumetrischen Magnesiumbestimmungsmethode[4]) verfährt Rich. R. Meade[5]) bei der Titration des Zinks mit normalem Thiosulfat.

H. D. Dakin[6]) hat vorgeschlagen, das Zink als Zinkammoniumphosphat zu fällen und als Pyrophosphat zu wägen.

Bei seinen krystallographischen Studien am Cadmium und Zink kommt P. Termier[7]) zu dem Schlusse, dafs der Isomorphismus dieser Metalle vollkommener ist, als Williams annimmt; das Krystallsystem ist bei beiden hexagonal, vielleicht rhomboëdrisch, und die Gleitflächen sind sehr ähnlich.

Durch Einleiten von Jodwasserstoff in concentrirte Jodcadmiumlösung erhielt D. Dobroserdow[8]) ein unbeständiges Doppelsalz der Formel $CdJ_2 . HJ . 3 H_2O$.

Dimitry Balachowsky[9]) erzielte durch Elektrolyse von essigsaurer Cadmiumsulfatlösung auf verkupferter Schale bei 60°, 2,8 bis 3,5 Volt und $ND_{100} = 0,4 - 0,6$ Amp. einen reinen, gut haftenden, krystallinischen Cadmiummetallniederschlag; dasselbe erreichte er (wie bei Wismuth) in einer harnstoffhaltigen Lösung.

Quecksilber. Ueber dieses Metall liegen auch in diesem Jahre wieder eine grofse Zahl, theilweise recht interessanter, Arbeiten vor. — Zunächst sind die Untersuchungen von W. Kerp, W. Böttger, H. Winter und G. Iggena[10]) über Amalgame des Natriums, Lithiums, Kaliums, Rubidiums, Strontiums, Baryums, Zinks und Cadmiums zu erwähnen. Die Verfasser haben die Temperaturen und Mengenverhältnisse mannigfaltig variirt und geben Formeln für die unter den verschiedensten Bedingungen entstehenden Producte.

---

[1]) Compt. rend. 131, 380—382. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 146—154. — [3]) School of Mines Quarterly 21, 267—272. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 746. — [5]) Ibid. 21, 353—356. — [6]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 273—284. — [7]) Bull. soc. franç. Min. 23, 18—25. — [8]) Journ. d. russ.-phys. chem. Ges. 32, 297—300. — [9]) Compt. rend. 131, 384—387. — [10]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 1—71.

Die Destillation von unreinem Quecksilber kann bei ruhigem Kochen, insbesondere unter Durchleiten eines indifferenten Gasstromes, im Vacuum mit der Wasserluftpumpe ausgeführt werden, ohne dafs ein Mitreifsen von Zink, Cadmium etc. zu befürchten wäre (G. A. Hulett[1]).

Ernst Cohen[2]) tritt der Ansicht Ostwald's, dafs rothes und gelbes Quecksilberoxyd identisch sind, entgegen; Ostwald[3]) bleibt indessen bei seiner Meinung und erklärt die verschiedene Löslichkeit der beiden Oxyde durch Verschiedenheit der Korngröfse; in der That gelingt es durch Feinreiben des rothen Oxydes, die Differenz zum Verschwinden zu bringen[4]).

Die alte Streitfrage der Dampfdichte des Mercurochlorids hat H. Brereton Baker[5]) wieder aufgegriffen; aus dem Umstande, dafs die Dampfdichte von getrocknetem Chlorammonium normal ist, schlofs er, dafs dies wohl auch bei getrocknetem Mercurochlorid der Fall sein dürfte und fand seine Vermuthung insofern bestätigt, als Bestimmungen bei 448° die Formel Hg_2Cl_2, also keine Dissociation, ergaben.

Die in der Literatur vorhandenen, sich widersprechenden Angaben über die Krystallisation des Kaliumquecksilberchlorids sind alle irrig, denn E. H. Kraus[6]) bestimmte es als rhombisch-bipyramidal.

Wie J. H. Kastle und W. A. Beatty[7]) nachwiesen, ist die Reduction des Quecksilberchlorids durch Oxalsäure innerhalb gewisser Grenzen der Belichtung direct proportional; eine Spur Permanganat (ebenso Eisenchlorid, Eisenalaun, Goldchlorid, Platinchlorid, Thalliumchlorid, Chromalaun, Urannitrat, Jodsäure, Kaliumbromat, Ammonpersulfat, Chlorwasser etc.) bewirkt bei der Anwesenheit von Oxalsäure sofort starke Abscheidung von HgCl.

Die Behauptung Wyrouboff's[8]), dafs die Umwandlungstemperatur der quadratischen in die orthorhombische Varietät des Quecksilberjodids bei 75° liege, bestreitet D. Gernez[9]) zu Folge seiner Bestimmung von 126°. Die gelbe Modification dieses Jodids erhielten J. H. Kastle und Mary E. Clark[10]) stets durch Krystallisation von Lösungen in Amylalkohol, schweren Kohlenwasserstoffen oder Alkaloiden.

Die Zersetzung des Ammonium- und Kaliumjodquecksilbers durch Wasser in die beiden Einzelsalze untersuchte Maurice François[11]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 611—621. — [2]) Ibid. 34, 69—79. — [3]) Ibid. 34, 495—503. — [4]) Vergl. Capitel Physikalische Chemie. — [5]) Proc. Chem. Soc. 16, 68 u. Journ. Chem. Soc. London 77, 646—648. — [6]) Zeitschr. f. Kryst. 33, 161—162. — [7]) Amer. Chem. Journ. 24, 182—188. — [8]) Bull. soc. chim. Paris [3] 9, 291. — [9]) Compt. rend. 129, 1234—1236 u. Ann. chim. phys. 20, 384—394. — [10]) Amer. Chem. Journ. 22, 473—484. — [11]) Compt. rend. 129, 959—962.

M. François[1]) constatirte, dafs bei Behandlung von Mercurijodid mit sehr viel concentrirtem Ammoniak unlösliches Dimercurammoniumjodid ($2HgJ_2 + 4NH_3 + H_2O = 3NH_4J + Hg_2NJ.H_2O$) entsteht, mit wenig Ammoniak aber zuerst Mercurdiammoniumjodid ($HgJ_2 . 2NH_3$), dann aber $Hg_2NJ + NH_4J$ resultirt, welche Reaction umkehrbar ist. Durch allmähliches Zusetzen von concentrirter Salpetersäure zu $HgJ_2 . 2NH_3$ bildet sich ein Gemenge von Mercurdiammoniumjodid und Monomercurammoniumjodid, aus deren trockenem Gemisch Aether das erstere herauslöst, während das letztere in weifsen mikroskopischen Krystallen zurückbleibt; es wird an der Luft nicht roth, wie Mercurdiammoniumchlorid.

K. A. Hofmann und E. C. Marburg[2]) vertheidigen die von ihnen früher angegebenen Formeln des schmelzbaren und unschmelzbaren Präcipitats und der Millon'schen Base[3]) gegenüber den Behauptungen L. Pesci's[4]).

Entgegen anderen Autoren stellt Andrea Archetti[5]) fest, dafs Mercurichlorid mit Thiosulfat einen weifsen Niederschlag giebt, der, unlöslich im Ueberschufs des Thiosulfats, sich schwarz färbt.

F. Bodroux[6]) stellte ein neues Chlorosulfid des Quecksilbers ($Hg_2S_5 . HgCl_2$) her.

Die Erscheinung der allmählichen Grüngelb-Färbung des Mercurosulfats (Hg_2SO_4) unter dem Einflusse des Wassers führt Gouy[7]) auf die Bildung basischer Sulfate zurück, deren Entstehen durch 0,08 g Schwefelsäure pro 1 Liter verhindert wird.

Analog der Einwirkung von Jodalkyl auf Phosphorquecksilber[8]) studirten A. Partheil und E. Mannheim[9]) das Verhalten von Jodäthyl- und -propyl gegen Antimonquecksilber; sie erhielten Quecksilberdoppelsalze von Tetraalkylstiboniumjodiden, $Sb_2Hg_3 + 8JR = 2(SbR_4J + HgJ_2) + HgJ_2$. Diese Doppelsalze gehen mit feuchtem Silberoxyd in quaternäre Stiboniumbasen über.

Ein Verfahren, das Quecksilber als Oxalat sowohl mafs- als auch gewichtsanalytisch zu bestimmen, stammt von C. A. Peters[10]).

Da bei der Gehaltsbestimmung von gefärbten Sublimatlösungen (Pastillen) die Gegenwart von Theerfarbstoffen besonders bei der Titration sehr störend ist, fällt E. Rupp[11]) das Quecksilber durch Eisenpulver, oxydirt das in Lösung gegangene Eisen, unter Zer-

---

[1]) Compt. rend. 130, 332—335, 571—573, 1022—1024. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 126—134. — [3]) Liebig's Ann. 305, 191—222. — [4]) Gazz. chim. ital. 30, I, 130—149 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 361—376. — [5]) Bull. chim. farm. 39, 699—700. — [6]) Compt. rend. 130, 1398—1399 u. Bull. soc. chim. Paris [3] 23, 502—503. — [7]) Compt. rend. 130, 1399—1402. — [8]) Arch. Pharm. 238, 28—42. — [9]) Ibid. 238, 166—184. — [10]) Amer. Journ. Science Sill. [4] 9, 401—406 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 402—410. — [11]) Arch. d. Pharm. 238, 298—301.

störung der Farbstoffe, mit Permanganat und titrirt mit Jodkalium und Thiosulfat. F. Utz[1]) bemerkt hierzu, dafs sich beim Eindampfen das Sublimat etwas verflüchtigt. Da Quecksilberoxydsalze durch Thiosulfat in der Siedehitze im Sinne der Gleichung:

$$HgCl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = HgS + NaCl + H_2SO_4$$

quantitativ zersetzt werden, gründet Fr. Faktor[2]) eine Bestimmungsmethode auf diesen Vorgang. J. T. Norton[3]) controlirte diese Methode und fand, dafs nur Sublimat, nicht aber die Nitrate auf diese Weise befriedigend bestimmt werden können.

Zur Bestimmung des Quecksilbers im Harn sind im Berichtsjahre eine grofse Anzahl von Verfahren ausgearbeitet worden; es sind hier zu nennen die Arbeiten von Schuhmacher und W. L. Jung[4]), Adolf Jolles[5]), P. Farup[6]), M. Hoehnel[7]), Julius Malkes[8]), J. Werder[9]) und Friedrich Eschbaum[10]). Aufserdem hat noch Martin Lehmann[11]) zwei Methoden ausgearbeitet zur Bestimmung des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen auf mafsanalytischem Wege.

Familie III, Hauptgruppe: B, Al und seltene Erden.

Bor. G. Hinrichs[12]) berechnet das Atomgewicht des Bors zu 11,004 auf Grund der von Gautier[13]) ausgeführten Analysen.

L. Ouvrard[14]) hat folgende Borate der Magnesiareiche dargestellt: Zinkborat, $B_2O_3 . 3ZnO$, von warmem Wasser in Zinkoxyd und Borsäure zersetzt; bei Aenderung der Borsäuremenge wurden auch andere Borate erhalten; Manganborat, $B_2O_3 . 3MnO$, braune, durchsichtige Prismen, Nickelborat, $B_2O_3 . 3NiO$, von Wasser zersetzt, Kobaltborat, $B_2O_3 . 2CoO$ und $B_2O_3 . 3CoO$, und Cadmiumborat, $B_2O_3 . 3CdO$[15]).

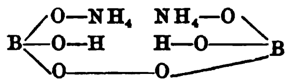
Die beiden Borsilicide SiB_3 und SiB_6 erhielten Henry Moissan und Alfred Stock[16]) im elektrischen Ofen mit einem Wechselstrome von 600 Amp. und 45 Volt in 50 bis 60 Sec. langer Einwirkung.

Da die Perborate in mancher Hinsicht den Persulfaten und Percarbonaten ähnlich sind, untersuchten E. J. Constam und

---

[1]) Pharm.-Ztg. 45, 626—627. — [2]) Pharm. Post 33, 252—254. — [3]) Amer. Journ. Science Sill. [4] 10, 48—54 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 411—419.
[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 12—17. — [5]) Arch. exp. Pathol. u. Pharm. 44, 159; Monatsh. f. Chem. 21, 352—360; Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 230—237. — [6]) Arch. exp. Pathol. u. Pharm. 44, 272—277. — [7]) Pharm.-Ztg. 45, 126. — [8]) Chem.-Ztg. 24, 816. — [9]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 358—359. — [10]) Deutsch. med. Wochenschr. 26, 52—55. — [11]) Pharm.-Ztg. 45, 209—210, 238—239. — [12]) Compt. rend. 129, 595 u. 678. — [13]) Ibid. 130, 1712—1714. — [14]) Ibid. 130, 335—338. — [15]) Ibid. 130, 172—175. — [16]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2125—2131; Ann. chim. phys. [7] 20, 433—440; Compt. rend. 131, 139—143.

J. Cora Bennet[1]), ob nicht statt BO_3H richtiger das doppelte Molekül, etwa



zu schreiben sei; das Leitfähigkeitsgefälle $\lambda_{32} - {}_{1024}$ für das Natriumsalz der Ueberborsäure bestimmten sie zu 9,4 Einheiten, woraus sich ergiebt, dafs der Perborsäure die einfache Formel HBO_3 und nicht etwa die doppelte zukommt.

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine concentrirte, wässerige Lösung von fluorborsaurem Kalium bei Anwesenheit von etwas Alkali erhielten P. Melikoff und S. Lordkipanidze[2]) Kaliumfluorperborat, $K_4B_4F_4O_{11}.H_2O$, als ein beständiges Salz, das sich beim Erwärmen unter Sauerstoffentwickelung zersetzt, mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd abscheidet, mit concentrirter Schwefelsäure aber Ozon bildet und dessen gelbes Silbersalz sich leicht unter Sauerstoffabscheidung und Reduction zu Silber zersetzt.

In seinen kritischen Studien über die neueren Bestimmungsmethoden der Borsäure giebt H. Beermann[3]) unter Anderem auch den genauen Gang der Turmalinanalyse an.

J. Wolff[4]) schlägt vor, die Borsäure titrimetrisch in der Weise zu bestimmen, dafs er eine bekannte Menge titrirter Schwefelsäure zusetzt und mit Lauge so lange titrirt, bis die Farbe des Indicators (Ferrisalicylat[5]) (siehe auch dieses Jahrbuch S. 55) in Krapproth umschlägt, sodann Glycerin und Phenolphtaleïn zugiebt und bis auf Rothfärbung zu Ende titrirt.

Aluminium. Die Angabe Aron's, dafs das Funkenspectrum von Aluminium nicht von Aluminiumoxyd, sondern vom Metall selbst herrührt, bestätigt G. A. Hemsalech[6]); es bleibt nämlich auch in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre das gleiche und ist in Sauerstoff nur wegen des kräftigeren Funkens und der stärkeren Dampfentwickelung schärfer.

Eingehende Untersuchungen, hauptsächlich der physikalischen Eigenschaften, des Magnaliums hat Jos. Klaudy[7]) angestellt; er zeigt, dafs die Festigkeit desselben mit dem Magnesiumgehalt steigt, die Dehnbarkeit aber im selben Mafse fällt; für Drähte eignet sich ein Magnesiumgehalt von 2 bis 5 Proc., für Theilkreise an physikalischen Instrumenten und für Lager 20 bis 30 Proc., für Spiegelmetall mehr als 30 Proc. Gufsmagnalium mit 10 bis 15 Proc. Magnesium ist fast silberweifs, sehr politurfähig und hat

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 265—269. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3349—3351. — [3]) N. Jahrb. f. Min. 1900, II, 26. — [4]) Ann. chim. anal. appl. 5, 293—294. — [5]) Compt. rend. 130, 1128. — [6]) Wied. Ann. [4] 2, 331—334. — [7]) Oesterr. Chem.-Ztg. 2, 636—638 u. Pharm. Post 32, 704.

einen Schmelzpunkt von 600 bis 700°; sein specifisches Gewicht ist grösser als das des Aluminiums, es ist ausgezeichnet giefsbar, leicht dünnflüssig zu erhalten und liefert dichte Güsse; neben seiner leichten Bearbeitbarkeit (wie Messing und Rothgufs) vereinigt es eine Löthbarkeit, die mindestens der des Aluminiums gleichkommt.

E. T. Allen und H. F. Rogers[1]) haben die bei der Einwirkung von Alkali- und Erdalkalihydroxyden auf Aluminium gebildeten Aluminate untersucht; es findet schon in der Kälte Reaction statt unter Bildung von Aluminaten, welche sich von den drei Hydroxyden des Aluminiums (aufser bei Lithium) ableiten. Sie erhielten folgende Aluminate:

$Al(OH)_3$	$Al_2H_4O_5$	AlO_2H	($Al_4H_2O_7$?)
$Ba_3(AlO_3)_2$	$Ba_2Al_2O_5$	$Ba(AlO_2)_2$	—
$Sr_3(AlO_3)_2$	—	$Sr(AlO_2)_2$?	—
$Ca_3(AlO_3)_2$	$Ca_2Al_2O_5$	—	—
—	—	$K_2(AlO_2)_2$	—
—	—	$Na_2(AlO_2)_2$	—
—	—	$LiH(AlO_2)_2$!	$Li_2Al_4O_7$

Es zeigte sich dabei, dafs die stärksten Basen die am wenigsten beständigen Aluminate bilden; sie zersetzen sich mit Wasser zu krystallinischem oder amorphem Aluminiumhydroxyd; es wurden erhalten:

Kaliumaluminat	$K_2Al_2O_4 . 3H_2O$
Natriumaluminat	$Na_2Al_2O_4 . 4H_2O$
Baryumaluminat	$Ba_2Al_2O_5 . 5H_2O$ (aus heifser Lösung)
Baryumaluminat	$Ba(AlO_2)_2 . 5H_2O$ (aus kalter Lösung)
Strontiumaluminat . . .	$Sr_3(AlO_3)_2$
Calciumaluminat	$Ca_2Al_2O_5 . 7H_2O$ und
Calciumaluminat	$Ca_3(AlO_3)_2 . 6H_2O$ (heifs).

Ein weiteres, neues Aluminiumhydrat, $Al_2O_3 . 5H_2O$, hat V. Zunino[2]) durch Eintauchen eines Aluminiumdrahtes in Quecksilber, Abwischen des Drahtes und Liegenlassen an feuchter Luft erhalten; es bildet weifse bis bleigraue voluminöse Massen.

Aus Lösungen von mit Ammoniak gefälltem Aluminiumhydroxyd in Aetzkali und -natron erhielt W. Herz[3]) Aluminate der Zusammensetzung K_3AlO_3 bezw. Na_3AlO_3.

Ueber Zusammensetzung und Eigenschaften von nach verschiedenen Methoden dargestelltem Aluminiumhydroxyd macht E. T. Allen[4]) Angaben.

Krystallisirtes Monocalciumaluminat, Al_2O_4Ca, erhielt Em. Dufau[5]) durch Zusammenschmelzen von Korund mit Calciumoxyd im elektrischen Ofen als feine, glänzende Nädelchen ($D^{20} = 3,671$),

[1]) Amer. Chem. Journ. 24, 304—318. — [2]) Gazz. chim. ital. 30, I, 194—199. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 155—156. — [4]) Chem. News 82, 75—76. — [5]) Compt. rend. 131, 541—544.

welche Glas nicht ritzen, an der Luft beständig sind und von Wasser langsam angegriffen werden; auch von Säuren wird dieses Aluminat leicht zersetzt.

Grofses theoretisches Interesse haben die von Fonzès-Diacon[1]) durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Aluminium mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen und Antimon dargestellten Verbindungen Al_2S_3, Al_2Se_3, P_2Al_2, ferner Arsen- und Antimonaluminium[2]). Mit Wasser reagiren die drei letzten unter Bildung der Wasserstoffverbindung des betreffenden Metalloids.

Camille Matignon[3]) empfiehlt sogar das Aluminiumphosphid zur Darstellung von Phosphorwasserstoff (PH_3); ihm gelang es auch, Aluminiumpulver in einem Tiegel durch einen starken Gasbrenner zur Entzündung zu bringen, wobei sich an der Luft Aluminiumnitrid, AlN, bildet. Auch in Wasserdampf oder Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefeldioxyd und Stickoxyden geht die Verbrennung vor sich.

Nach der Gleichung:

$$Al_2(SO_4)_3 + 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,K_2SO_4 + 6\,J$$

findet durch Einwirkung von Jodkalium und jodsaurem Kalium auf Aluminiumsalze eine Fällung von Aluminiumhydroxyd und Abscheidung von Jod statt, dessen Menge mit Thiosulfat bestimmt werden kann; auf dieses Princip gründet sich die Aluminiumbestimmung, wie sie Alfred Stock[4]) vorschlug.

E. T. Allen und V. H. Gottschalk[5]) schlagen vor, behufs quantitativer Bestimmung, das Aluminium statt mit Salmiak aus alkalischer Lösung mit Kohlensäure zu fällen. Der dabei entstehende Niederschlag von $Al(OH)CO_3 . 7\,Al(OH)_3 . 9\,H_2O$ soll sich leichter auswaschen lassen als Aluminiumhydroxyd.

Seltene Erdmetalle.

An der Aufklärung der Chemie dieser interessanten Körper ist im vergangenen Jahre sehr eifrig gearbeitet worden; es liegen denn auch eine grofse Zahl diesbezüglicher Arbeiten vor.

B. Brauner[6]) bespricht die Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System und ihre Eigenschaften, ohne indessen von früheren Publicationen wesentlich Abweichendes zu bringen.

Eine neue Methode der Trennung der seltenen Erden durch Umkrystallisiren der Aethylsulfate hat G. Urbain[7]) ausgearbeitet, welche ihm namentlich sehr reine Yttria lieferte.

---

[1]) Compt. rend. **130**, 1314—1316. — [2]) Die Formeln der beiden letzten Verbindungen sind im Original nicht angegeben. — [3]) Compt. rend. **130**, 1390—1394. — [4]) Ibid. **130**, 175—178; Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 548—553. — [5]) Amer. Chem. Journ. **24**, 292—304. — [6]) Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Aerzte 1899, II, S. 131—133. — [7]) Ann. chim. phys. [7] **19**, 184—274.

R. Chavastelon[1]) trennt die Cermetalle von den Ytteritmetallen durch Fällen der ersteren mit Natriumsulfat, wobei die Ytterelemente in Lösung bleiben. Zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym schlägt er die leichte Löslichkeit des Cericarbonates in primären Alkalicarbonaten vor.

Zur Trennung des Cers vom Thor fällt der Verfasser die Carbonatlösung mit Aetzkali, löst den Niederschlag mit schwefliger Säure und Salzsäure und fällt das Thor mit Wasserstoffsuperoxyd; Cer bleibt in Lösung.

Eine lebhafte Discussion hat sich zwischen H. du Bois und Otto Liebknecht[2]) einerseits und Stefan Meyer[3]) andererseits entsponnen. Von positiven Ergebnissen mag Folgendes hervorgehoben werden: der Paramagnetismus der seltenen Erden steigt zunächst mit dem Atomgewicht, um dann mit Ytterbium rasch herabzufallen; reine Lanthansalze sind nicht, Yttriumsalze wahrscheinlich nicht paramagnetisch. Aufserdem wird noch die Analogie zwischen dem Paramagnetismus der seltenen Erden und dem der Reihe: Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer hervorgehoben.

Cer. Ein einfaches und rasches Verfahren, reine Cersalze aus Monazitrückständen mittelst Ammonpersulfat zu gewinnen, haben O. N. Witt und Walter Theel[4]) ausgearbeitet. R. J. Meyer und E. Marckwald[5]) bestreiten, dafs man auf diese Weise reines Cersalz erhält, und sie empfehlen die Zersetzung des nach Witt erhaltenen didym- und lanthanhaltigen, basischen Cerisulfats mit Salpetersäure und Umkrystallisiren des mit Ammonnitrat erhaltenen Cerammonnitrats. Bei der Trennung der übrigen Erden schliefsen sich die Verfasser hauptsächlich an die von Muthmann und Rölig angegebenen Trennungsmethoden an.

Zur Darstellung der Schwefel-, Chlor- und Bromverbindungen des Cers, Lanthans, Neodyms und Praseodyms empfehlen W. Muthmann und L. Stützel[6]) die wasserfreien Sulfate im Verbrennungsrohr mit trockenem Schwefelwasserstoff zu behandeln. Die Sulfide entzünden sich an der Luft erst beim Erhitzen, und es ist leicht, aus ihnen mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure die Chloride bezw. Bromide darzustellen. — Muthmann und Stützel[7]) bestätigen aufserdem die strittige Formel des gelben Cerisulfates als $Ce(SO_4)_2 . 4 H_2O$ und finden ein neues rothes Salz, welches Cer in der drei- und vierwerthigen Form enthält $[Ce_2(SO_4)_3 . 2 Ce(SO_4)_2 . 20 H_2O]$.

Die Zusammensetzung des Cer-, Lanthan- und Didymoxalats

---

[1]) Compt. rend. 130, 781—782. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3344—3348. — [3]) Ibid. 33, 320—321. — [4]) Ibid. 33, 1315—1324. — [5]) Ibid. 33, 3003—3013. — [6]) Ibid. 32, 3413—3419. — [7]) Ibid. 33, 1763—1765.

haben Frederick P. Power und Frank Sheddon[1]) als $R_2^{III}(C_2O_4)_3 . 10 H_2O$ ermittelt.

Rich. Jos. Meyer und Rich. Jacoby[2]) haben die Doppelnitrate des vierwerthigen Cers und Thors untersucht; Cerinitrat, $Ce(NO_3)_3OH . 3 H_2O$, bildet orangerothe Krystalle, Ceriammonnitrat enthält, entgegen Muthmann's Behauptung, kein Krystallwasser; sein Kaliumsalz, $K_2Ce(NO_3)_6$, ist ebenfalls wasserfrei, Magnesium und Zink geben schön krystallisirte Doppelnitrate $R''Ce(NO_3)_6 . 8 H_2O$ (ebenso Kobalt, Nickel und Mangan). Vom Thor giebt es drei Typen von Doppelnitraten: 1. $ThR'(NO_3)_5 . 5 H_2O [R' = NH_4]$; 2. $ThR'_2(NO_3)_6 [R' = Rb]$; 3. $ThR''(NO_3)_6 . 8 H_2O [R'' = Zn]$; aufserdem giebt es noch ein saures Kaliumsalz, $Th(NO_3)_4 . 3 KNO_3 . 3 HNO_3 . 5 H_2O$.

Gemeinschaftlich mit G. A. Hanford und F. J. Mall hat Philip E. Browning[3]) die titrimetrische Bestimmung des Cers nach Bunsen[4]) mit Jodkalium, Jodwasserstoff und Thiosulfat verbessert. Mit Wm. D. Cutler fand er, dafs die Reduction und Titration des Cerdioxyds mit arseniger Säure wegen darin enthaltenen Praseodymsuperoxyds oder schwerer Lösbarkeit des reinen Cerdioxyds unvollständig bezw. fehlerhaft ist. Die von Stolba über die Bestimmung des Ceroxalats durch Permanganat gemachte Angabe[5]) konnte Browning und Leo A. Lench bestätigen.

Eine sehr elegante Methode, das Cer titrimetrisch zu bestimmen (Oxydation mit Ammonpersulfat und Titration mit Hydroperoxyd), liegt von G. v. Knorre[6]) vor; Verfasser bemerkt, dafs durch Bleisuperoxyd[7]) eine vollständige Oxydation nicht erreichbar ist.

Thor. Wichtig für die Beleuchtungstechnik sind die Untersuchungen von W. Muthmann und E. Baur[8]) über das käufliche Thoriumnitrat und den Einflufs von Verunreinigungen auf die Leuchtkraft des Thor-Cer-Glühkörpers; aufser Phosphorsäure, Alkalien, Eisen, Chrom und Aluminium sind hauptsächlich Yttria und Gadoliniumoxyd von schädlichem Einflufs auf die Leuchtkraft. Durch Fractioniren mit Kaliumchromat gelang es aber sehr leicht, völlig reines Thoriumchromat $[Th(CrO_4)_2 . 3 H_2O]$ herzustellen, wobei am Schlufs der Fraction Didym, Yttrium, Gadolinium etc. ausfallen. Mit solch reinem Thormaterial angefertigte Glühstrümpfe ergaben eine sehr wesentliche Erhöhung der Leuchtkraft. Bezüglich der Theorie des Glühstrumpfes schliefsen sich die Verfasser an Le Chatelier und Boudouard[9]), sowie Nernst

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 636—642. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2135—2140. — [3]) Amer. Journ. Science Sill. [4], 8, 451—459; Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 297—307. — [4]) Liebig's Ann. 105, 49. — [5]) Sitzber. d. böhm. Ges. d. Wiss. 4. Juli 1899. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1924—1929. — [7]) Gibbs, Zeitschr. f. anal. Chem. 3, 395; Job, Compt. rend. 128, 101. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2028—2031. — [9]) Compt. rend. 126, 1861.

und Bose[1]) an. E. Baur[2]) faſst schlieſslich die Literatur über diesen Gegenstand zusammen; danach würde die hohe Lichtemission des Thor-Cerkörpers auf eine Verminderung der Strahlungsintensität von Blau nach Roth hin sich erklären lassen, wodurch der Körper durch Strahlung nur wenig verliert und demzufolge auf eine höhere Temperatur erhitzt werden kann als ein schwarzer Körper im Sinne Kirchhoff's.

Verschiedene Salze des Thors wurden durch Arthur Rosenheim und Johannes Schilling[3]) einer genaueren Untersuchung unterzogen; aus alkohol-salzsaurer Lösung wurden anfangs weiſse, ziemlich hygroskopische Nädelchen des Oxychlorids, $Th(OH)_2Cl_2 . 8H_2O$, erhalten, dann schieden sich diamantglänzende, ziemlich luftbeständige Krystalle ($ThCl_4 . 9H_2O$) aus; $Th(OH)Cl_3 . 11H_2O$ erhielten die Verfasser, wenn der Alkohol fast ganz abdestillirt und der Syrup mit Salzsäure (1,12) aufgenommen wurde, als krystallinisches Pulver. Von der Thoriumchloridchlorwasserstoffsäure, H_2ThCl_6, wurde nur das Pyridindoppelsalz, $(C_5H_5N)_2H_2ThCl_6$, erhalten. Analog sind das Oxybromid, $Th(OH)_2Br_2 . 11H_2O$, und Tetrabromid, $ThBr_4 . 7H_2O$, sowie das Pyridindoppelsalz der Thoriumbromidbromwasserstoffsäure, $(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6$, constituirt.

Neodym und Praseodym. Henri Moissan[4]) stellte aus den betreffenden Oxyden und Zuckerkohle mit 900 Amp. und 50 Volt die Carbide des Neodyms und Praseodyms (NdC_2 bezw. PrC_2) dar; sie wurden als geschmolzenes, meist sehr leicht zerfallendes Korn erhalten, welches von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwickelung und Abscheidung des Hydrats zersetzt wird. Ammoniak reagirt bei 1200°; läſst man nun auf das dabei entstehende Product Wasser einwirken, so wird viel Ammoniak frei, woraus Verfasser auf die Existenz von Nitriden schlieſst.

Yttrium und Gadolinium. Ein verhältniſsmäſsig rasches Verfahren zur Trennung der Gadoliniterden haben W. Muthmann und R. Böhm[5]) ausgearbeitet. Es beruht auf fractionirter Fällung der neutralen Chromate aus Dichromatlösung. Dabei fallen der Reihenfolge nach Erbium-, dann Didym-, Gadolinium- und zuletzt Terbium- und Yttriumchromat aus. Die Farbe der Oxyde geht dabei von Braun allmählich in Reinweiſs über. Nach sechs Fractionen erhielten die Verfasser bereits reine Yttria (Atomgewicht 88,97, Cleve 89,02).

G. Benedicks[6]) bespricht die mit der Darstellung des Gadoliniums in Zusammenhang stehenden Arbeiten von Marignac,

---

[1]) Physik. Zeitschr. I, Heft 8. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1055—1057. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 977—80. — [4]) Compt. rend. 131, 595—600. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 42—49. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 393—421.

Lecoq de Boisbaudran, Bettendorff und Demarçay und zieht die Fractionirungsmethode des Letzteren anderen vor: bei der fractionirten Krystallisation des rohen Nitrats aus concentrirter Salpetersäure und nachherige Fractionirung mit kaltem verdünntem Ammoniak wird zuerst Terbium und Samarium, zuletzt rein weifses Gadoliniumoxyd erhalten, dessen Salze Verfasser darstellt und beschreibt; sicher ist, dafs Gadolinium in die achte Horizontalreihe des periodischen Systems gehört.

Ein Versuch von Eug. Demarçay[1]), das von ihm entdeckte Element Σ[2]) durch Krystallisation in grofsem Mafsstabe zu gewinnen, schlug fehl; vorzüglich bewährt hat sich dagegen das Trennungsverfahren durch fractionirte Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate aus salpetersaurer Lösung, mit Hülfe dessen er das Element Σ, das mit $Z\varepsilon$ identisch sein soll, isolirte; es zeigt ein sehr linienreiches Spectrum, giebt hellrosa Salze und ein weifses Oxyd. Das Atomgewicht ist ca. 151. Demarçay[3]) hat auch das Gadoliniumnitrat (mit $6\,H_2O$), das bei 91,5 bis 92° schmilzt, und das Gadoliniummagnesiumnitrat mit dem Schmelzp. 77,5 bis 78° untersucht; er photographirte das Linienspectrum zwischen λ 4583,1 und 3511,7 und fand λ 3549,3 und 3545,7 als sehr charakteristisch und anhaltend. Das bisher angegebene Atomgewicht des Gadoliniums 155 scheint ihm etwas zu hoch zu sein.

Die krystallographischen Constanten von Calciumchromat, $CaCrO_4 . 2\,H_2O$, Samariumsulfat, $Sm_2(SO_4)_3 . 8\,H_2O$, und Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2 . 9\,H_2O$, beschreibt A. Fock[4]).

Eug. Demarçay[5]) beobachtete, dafs Terbiumoxyd scheinbar ebenso dunkel wie Praseodymsuperoxyd ist und fand im Spectrum verschiedener Terbinerden einige Strahlen, welche dem Terbium angehören, sowie Strahlen des Elementes $Z\delta$ (Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 121, 709) und mehrerer neuer Elemente, welche er einstweilen mit Γ, Δ (identisch mit $Z\gamma$ von Lecoq), Ω und Θ benennt. Ein Volumenometer zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Yttria und des Zirkon- und Lanthanoxyds hat Stefan Meyer[6]) construirt. Gleichzeitig bemerkt er, dafs aus dem magnetischen Verhalten dieser Elemente und ihrer Dichte (siehe hierzu S. 72 dieses Jahrbuchs) folgt, dafs Yttrium im periodischen System sich an der richtigen Stelle befindet, sein anormales magnetisches Verhalten aber auf eine Beimengung eines anderen Elementes zurückzuführen sei. Erbium scheint dagegen auf Grund seines magnetischen Verhaltens an der unrichtigen Stelle zu stehen.

---

[1]) Compt. rend. 130, 1469—1472. — [2]) Ibid. 122, 728. — [3]) Ibid. 131, 343—345. — [4]) Zeitschr. f. Kryst. 32, 250—253. — [5]) Compt. rend. 131, 387—389. — [6]) Monatsh. f. Chem. 20, 793—796.

Familie III, Nebengruppe: Ga, In, Tl.

In diesem Jahre sind seit längerer Zeit wieder einige wenige Arbeiten über diese Elemente erschienen.

Gallium. Das von Linnemann im Orthit von Arendal nachgewiesene neue Element Austrium hält Richard Přibram[1]) für Gallium, wie schon Lecoq de Boisbaudran vermuthete, findet aber 24 neue Linien, woraus er auf die Anwesenheit von einem oder mehreren neuen Elementen schliefst.

Thallium. Theilweise in Gemeinschaft mit C. Wiegand hat Richard Joseph Meyer[2]) über die Salze des dreiwerthigen Thalliums gearbeitet. Thallisalze bilden gern complexe Doppelverbindungen und hydrolysiren sich leicht, zeigen überhaupt grofse Aehnlichkeit mit den Verbindungen des dreiwerthigen Goldes; so giebt es beispielsweise eine Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure, $TlCl_4H.3H_2O$, welche sich aber bei Neutralisation mit Alkalien, zum Unterschied von Gold, umsetzt:

$$2HTlCl_4 + 2KOH = TlCl_3.2KCl + TlCl_3 + 2H_2O.$$

Das neutrale Thalliumchlorid wird zunächst als Tetra- und Monohydrat erhalten, aus der Verbindung mit 1 Mol. Aether erhält man aber beim Erhitzen das wasserfreie Chlorid, $TlCl_3$ (Schmelzp. 25°); da mit Silbernitrat höchstens zwei Drittel des Chlors gefällt wird, vermuthen Verfasser, dafs eine Ionisirung in $TlCl^{=} + 2Cl$ statthat Von den Thalliumalkalidoppelsalzen erhielten sie drei Typen: I. $TlX_3.3R'X$, II. $TlX_3.2R'X$ und III. $TlX_3.R'X$, von denen sie nur die Kaliumsalze näher untersuchten, Rammelsberg's $Tl_2Br_6.3KBr.3H_2O$ und $Tl_2J_6.3KJ.3H_2O$ konnten sie nicht erhalten (Typus I und II sind Chloride, Typus III Bromide und Jodide). Aufserdem haben sie noch Thallithallohalogenverbindungen, theilweise mit zwei verschiedenen Halogenen (Cl u. J), dargestellt. Die Analogie von Gold und Thallium erstreckt sich auch auf die Nitrate, jedoch sind wieder die Doppelnitrate (z. B. $Tl(NO_3)_3.2KNO_3.H_2O$), abgesehen vom Wassergehalt, den seltenen Erden ähnlicher.

Nach der Werner'schen Theorie müfsten

$$Tl\begin{cases}Br{=}Cl{-}Tl\\Br{=}Cl{-}Tl\\Br{=}Cl{-}Tl\end{cases} \quad \text{und} \quad Tl\begin{cases}Cl{=}Br{-}Tl\\Cl{=}Br{-}Tl\\Cl{=}Br{-}Tl\end{cases}$$

wahre Raumisomere sein; es gelang nun aber Allerton S. Cushman[3]) nicht, diese nachzuweisen, weil sich diese Verbindungen in Thallo- und Thallisalze dissociiren und Silbernitrat sofort voll-

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien 109, 2./1. und Monatsh. f. Chem. 21, 148. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 321—368. — [3]) Amer. Chem. Journ. 24, 222—242.

ständige Fällung bewirkt, was gegen die Werner'sche Theorie spricht. Andererseits aber stehen die Leitfähigkeiten damit im Einklang.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Thalliumoxydulsalze hat V. Thomas[1]) ausgearbeitet; es beruht auf der Oxydation zu Peroxyden durch Bromgold oder Bromgoldsäure, wobei Gold ausfällt, aus dessen Menge das Thallium berechnet werden kann. Eine genaue Bestimmung des Thalliums als saures (bei 220 bis 240°) oder als neutrales Sulfat (bei Dunkelrothgluth) soll nach P. E. Browning[2]) möglich sein; zusammen mit G. P. Hutchins[3]) empfiehlt er die Fällung und Bestimmung als neutrales Chromat, welches schon Crookes[4]) erwähnt.

Indium: Siehe A. C. Huysse, S. 54.

Familie IV, Hauptgruppe: C, Si, Ti, Zr.

Kohlenstoff: Die Commission für Kohlenanalyse [William A. Noyes, W. F. Hillebrand und C. B. Dudley][5]) hat nunmehr Vorschriften für die einheitliche Untersuchung der Kohlen erlassen.

Richard K. Meade und James C. Attix[6]) berichten über ihre Bestimmung der flüchtigen brennbaren Substanz in Koks und Anthracit.

E. G. Acheson[7]) hat bei der Darstellung von Carborundum im elektrischen Ofen die Entstehung von Graphit beobachtet und stellt die Hypothese auf, dafs diese Modification nicht aus amorpher Kohle, sondern durch Zersetzung von Carbiden sich bildet.

George Auchy[8]) bemerkt, dafs die Bestimmungsweise des Graphits durch den Glühverlust ungenau ist, weil Graphit nicht reiner Kohlenstoff ist, sondern auch Verbindungen mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält. — Neue Methoden zur Kohlensäurebestimmung sind nicht weniger als drei angegeben worden; vergleiche darüber die Abhandlungen von Léo Vignon und Louis Meunier[9]), R. E. Divine[10]) und A. Held[11]).

Ueber die Reaction von Kohlenoxyd mit Wasser und Sauerstoff hat G. Martin[12]) theoretische Betrachtungen angestellt. Er findet, dafs den Traube'schen Gleichungen

$$CO + H_2O + O_2 = CO_2 + H_2O_2$$
$$CO + H_2O_2 = CO_2 + H_2O$$

[1]) Compt. rend. 130, 1316—1319. — [2]) Amer. Journ. Science Sill. [4] 9, 137—138. — [3]) Ibid. [4] 8, 460—462. — [4]) Chem. News 8, 255. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 1116—1132. — [6]) Ibid., S. 1137—1145. — [7]) Elektrochem. Zeitschr. 6, 226—228. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 47—48. — [9]) Compt. rend. 130, 513—515. — [10]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 473—476. — [11]) Bull. soc. chim. [3] 21, 983—986. — [12]) Chem. News 81, 25—27.

eine gewisse Berechtigung zukommt, wogegen E. J. Russel[1]) findet, dafs die Dixon'sche Theorie (Bildung von Kohlendioxyd und Wasserstoff) ihre Berechtigung hat.

Die Einwirkung des Sauerstoffs auf Kohlenoxyd in der Kälte hat Berthelot[2]) studirt; wenn er dieses Gasgemisch über concentrirter Kalilauge oder Ammoniak längere Zeit stehen liefs, konnte er zwar die Anwesenheit von Formiat, nicht aber Carbonat constatiren, wonach also der Sauerstoff nicht in die Reaction eingreift.

Bei der jodometrischen Bestimmung des Kohlenoxyds (Einwirkung auf Jodsäure) wendet man statt der von Nicloux und Gautier empfohlenen colorimetrischen Methode besser die Titration mit $^1/_{1000}$ norm. Thiosulfat an. Es gelang Leonh. P. Kinnicut u. George R. Sanford[3]), nach dieser Methode noch 0,025 ccm Kohlenoxyd in 1 Liter Luft quantitativ zu bestimmen. Auch A. Smits, H. Raken und P. C. E. Meerum Terwogt[4]) haben sich mit dieser Frage beschäftigt.

Den üblichen Gang der technischen Gasanalyse hat C. Schmidt[5]) insofern abgeändert, als er in dem Gasrest ($H, CH_4 + N$) den Wasserstoff und das Methan durch Zumischen von Luft, Explosion, Absorption der entstandenen Kohlensäure (Contraction) und Hinwegnahme des überschüssigen Sauerstoffs bestimmt.

Cyan. Beim Stehen von Ferrocyankaliumlösung mit verdünntem Natriumsulfid im Calorimeter bei 13° beobachtete Berthelot[6]) nach einigen Tagen (!) die Bildung einer grünen Lösung und geringe Mengen von Schwefeleisen, jedoch keinen calorischen Effect; er folgert daraus, dafs Ferrocyankalium durch Wasser in einfache Cyanide gespalten wird und das entstehende Cyaneisen durch Schwefelnatrium in Schwefeleisen und Cyannatrium umgesetzt wird, das hierbei gebildete Alkalicyanid aber bald einen Gleichgewichtszustand hervorruft, welcher die weitere Zersetzung des Doppelcyanids zum Stillstand bringt.

In einem Calciumcarbid fand Felix B. Ahrens[7]) zufällige Verunreinigungen einer Silicium-Kupfer-Eisenlegirung (vielleicht von abgeschmolzenen Kabeln etc. herrührend), welche er näher untersuchte.

Ueber die vom „Deutschen Acetylenverein" erlassenen Vorschriften über Probenahme, Untersuchung und Bewerthung des Calciumcarbids berichten N. Caro[8]) und M. Erdmann[9]).

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 16, 42. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 21, 205—206. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 14—18. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1002—1004. — [5]) Zeitschr. f. Gasbel. 43, 231—232. — [6]) Ann. chim. phys. [7] 21, 204. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 439—440. — [8]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 6, 167—172. — [9]) Zeitschr. f. prakt. Chem. [2] 61, 233—236.

G. Magnanini und F. Vannini[1]) haben zur Analyse des Calciumcarbids geeignete Apparate construirt.

George Auchy[2]) hat die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl einer kritischen Untersuchung unterzogen, insbesondere prüfte er die Methoden von Dougherty, Shimer und Arnold, die Verbrennungs- und colorimetrische Methode nach. Die letztere scheint danach die beste zu sein (0,3 Proc. Genauigkeit). Ein rasches Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl, ähnlich der organischen Elementaranalyse, liegt von Geo. Wm. Sargent[3]) vor. Auf dem gleichen Princip beruht die von Harry Brearley[4]) empfohlene Kohlenstoffbestimmung in Metalllegirung.

Silicium. Zur Prüfung der Handelssorten des Siliciums auf Reinheit hat B. Neumann[5]) einen Gang ausgearbeitet; er schliefst das Silicium mit Aetznatron im Silbertiegel auf. — Um die Bestimmung des Siliciums in Ferrochrom oder Chromerzen auszuführen, schmilzt George Fate[6]) die Substanz mit Natriumsuperoxyd, löst mit Wasser und setzt Salzsäure zu, bis nur mehr schwach alkalisch, worauf zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und schliefslich mit Wasser ausgekocht wird; es hinterbleibt nunmehr Kieselsäure.

Neue Siliciumverbindungen hat Charles S. Bradley[7]) im elektrischen Ofen dargestellt, nämlich die Silicide des Calciums, Baryums und Strontiums ($CaSi_2$, $BaSi_2$ und $SrSi_2$) und Silicoacetylen, Si_2H_2, aus Calciumsilicid mit Säuren sich bildend. Es sind dies weifse oder blauweifse, metallisch aussehende Substanzen mit krystallinischem Bruch (ähnlich Zink), die sich leicht an der Luft oxydiren zu $M^{II}(OH)_2 + 2SiO_2 + 10H$. Silicoacetylen ist eine gelbe, krystallinische Substanz.

Walter Hempel und v. Haasy[8]) haben amorphes Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und Sulfosilicate dargestellt. Da die früheren Methoden zur Darstellung von Silicium schlechte Ausbeuten lieferten oder nur in kleinem Mafsstabe ausführbar sind, modificirten die Verfasser das Verfahren von St. Claire-Deville, welches zur Gewinnung gröfserer Mengen am geeignetsten erscheint. Fluorsilicium wurde unter entsprechenden Vorsichtsmafsregeln mit Natrium reducirt und das erhaltene Gemisch von Silicium, Fluornatrium und Kieselfluornatrium mit Natrium und Aluminium (zur Lösung des Si) in einem hessischen Tiegel zusammen geschmolzen; enthält die Siliciumaluminiumlegirung weniger als 16,5 Proc. Si, so

---

[1]) Gazz. chim. ital. 30, I, 401—404. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 334—343. — [3]) Ibid. 22, 277—285. — [4]) Chem. News 81, 91—92. — [5]) Chem.-Ztg. 24, 869—870. — [6]) Chem. News 80, 235. — [7]) Ibid. 82, 149—150. — [8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 32—42.

erhält man amorphes, sonst aber krystallisirtes Silicium. Siliciumsulfid (SiS_2) erhielten Verfasser durch Zusammenschmelzen von amorphem Silicium mit Schwefelüberschuſs im hessischen Tiegel bei 150° und nachfolgende Sublimation des Rohsulfids unter vermindertem Druck als schöne, lange, weiſse Nadeln. Die beste Ausbeute bei der Darstellung von Siliciumchlorid erreichten sie durch directes Erhitzen von amorphem Silicium im Chlorstrom bei mäſsiger Rothgluth. Schlieſslich stellten sie noch Sulfosilicate von Natrium, Aluminium und Eisen durch Zusammenschmelzen von reinem Schwefelmetall mit Siliciumsulfid dar; bei Rothgluth werden solche Sulfosilicate mit Chlorgas zersetzt in Siliciumchlorid und Chlorschwefel, welche, in Vorlagen aufgefangen, ein Mittel zur Analyse von derartigen Substanzen an die Hand geben. Die in Ultramarin, Lava, Eisen- und Kupferschlacken resp. Steinen auf diese Weise bestimmten Sulfosilicatmengen schwankten von 0,007 bis 0,174 Proc. SiS_2.

Nach demselben Verfahren, mit dem er bereits früher [1]) Eisensilicid, SiFe, dargestellt hatte, gelang es P. Lebeau [2]), auch die Verbindung $SiFe_2$ als physikalisch und chemisch identisch mit Moissan's [3]) Product zu gewinnen.

Für die Glas- und Emailfabrikation von groſser Bedeutung ist die Beobachtung von H. Le Chatelier [4]), daſs wirklich amorphe geschmolzene Kieselsäure (von Moissan erhalten) den kleinsten Ausdehnungscoëfficienten aller bis jetzt untersuchten Körper besitzt, nämlich nur 0,0000007 zwischen 0° und 1000°; sie muſs also gegen plötzliche Temperaturschwankungen äuſserst beständig sein. Ein Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien zu einem Gemisch von $10\,SiO_2 + Al_2O_3$ erniedrigt zwar den Schmelzpunkt auf 1400° (Porcellanglasuren), erhöht aber zugleich den Ausdehnungscoëfficienten, während ein Zusatz von mehr Kieselsäure leichte Schmelzbarkeit, aber fast ebenso geringen Ausdehnungscoëfficienten wie geschmolzene Kieselsäure bewirkt. Dufour [5]) bestätigt den Schluſs Le Chatelier's bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegen plötzliche Temperaturschwankungen; er konnte eine Röhre aus geschmolzenem Quarz beliebig oft stark erhitzen und dann in kaltes Wasser werfen, ohne daſs dieselbe zersprungen wäre. Geschmolzene Kieselsäure ist übrigens auch, wie P. Villard [6]) fand, bei Rothgluth durchlässig für Wasserstoff, stärker noch beim beginnenden Erweichen.

Die Empfindlichkeitsgrenze der colorimetrischen Methode bei der Kieselsäurebestimmung von Jolles und Neurath [7]) ist nach den Untersuchungen von R. Salvadori u. G. Pellini [8]) 0,003 g

[1]) Compt. rend. **129**, 933. — [2]) Ibid. **131**, 583—586. — [3]) Ibid. **121**, 621. — [4]) Ibid. **130**, 1703—1705. — [5]) Ibid. **130**, 1753—1754. — [6]) Ibid. **130**, 1752—1753. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 315. — [8]) Gazz. chim. ital. **30**, I, 191—194.

SiO_2 in 1 Liter. Arsen- und Phosphorsäure stören nicht, wohl aber gröſsere Mengen von Halogenen.

Titan. Charles Baskerville [1]) (und auch J. L. Howe und C. E. Wait) hat dieses Element in den Knochen und dem Fleisch des Rindes und des Menschen nachgewiesen; es enthalten Rindsknochen 0,0195 Proc., Rindfleisch 0,013 Proc. und Menschenfleisch 0,0325 Proc. Titan.

Nach W. v. Kowalevsky's [2]) Untersuchungen bildet Titanchlorid in concentrirter Salzsäure die complexe Titanchlorwasserstoffsäure, H_2TiCl_6, und analog in Fluſssäure wahrscheinlich Titanfluorwasserstoffsäure, H_2TiF_6.

Die krystallographischen Constanten der Alaune des Titansesquioxyds, nämlich von Cäsiumtitanalaun, $(SO_4)_2TiCs.12H_2O$, und Rubidiumtitanalaun, $(SO_4)_2TiRb.12H_2O$, hat G. Bartalini [3]) bestimmt; es können sonach die Elemente der vierten Reihe des periodischen Systems Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen und Kobalt Alaune bilden.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Titansäure in Eisenerzen hat Jos. Brakes [4]) ausgearbeitet; auſserdem liegt von Charles Baskerville [5]) eine Zusammenfassung seiner schon früher in Fragmenten veröffentlichten Arbeiten über die Analyse titanhaltiger Eisenerze vor.

Familie IV, Nebengruppe: Ge, Sn, Pb.

Wie schon seit Jahren, so liegen auch diesmal über das Germanium keine Arbeiten vor.

Zinn. Die interessante Thatsache, daſs Zinngegenstände bei tiefen Temperaturen in ein graues Pulver zerfallen, ein Umstand, der schon den Alten bekannt war und auch schon zu mehreren Gerichtsstreitigkeiten Veranlassung gab, veranlaſste Ernst Cohen und C. van Eijk [6]), diesem Phänomen nachzuforschen; sie bestimmten den Umwandlungspunkt des weiſsen und grauen Zinns zu $+20^0$, so zwar, daſs unterhalb $+20^0$ graues, über $+20^0$ aber weiſses Zinn auf die Dauer die beständigere Modification ist. Es sind demnach unsere Zinngegenstände an gewöhnlichen Tagen in einem metastabilen Zustande; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist am gröſsten bei -48^0 und wird beschleunigt durch Zugegensein einer Zinnsalzlösung [7]).

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 21, 1099—1101. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 189—195. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 355 und Zeitschr. f. Kryst. 33, 99—100. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 1097. — [5]) Ibid. 19, 419—420. — [6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 601—622; 33, 57—62. — [7]) Vergleiche Capitel Physikalische Chemie.

Wl. v. Kowalevsky[1]) fand, dafs die Hydrolyse des Zinnchlorides in wässeriger Lösung mit der Temperatur fortschreitet.

Im molybdänsauren Ammon, unter Luftabschlufs, erkannte J. P. Longstaff[2]) ein vorzügliches Reagens auf Zinnchlorür; es lassen sich damit nämlich noch 1 Thl. Zinn in $1^1/_2$ Mill. Thln. Lösung nachweisen.

Eine eingehende Untersuchung über die Analyse der Zinn- und Bleierze, sowie deren Handelsproducte liegt von H. Mennicke[3]) vor; er bewirkt die Reduction derselben mit Zink und Salzsäure und wägt den erhaltenen Zinn- resp. Bleischwamm; zur Untersuchung von Zinnstein eignet sich jedoch die Methode von Rose (Aufschliefsung mit Schwefel und Soda) besser.

Blei. Aus Uranpecherz und anderen uranhaltigen Mineralien erhielten K. A. Hofmann und E. Straufs[4]) radioactive Bleisalze, die qualitativ und quantitativ sich als chemisch rein erwiesen. Beim Umkrystallisiren des Chlorides aus Wasser fand eine Verstärkung der Radioactivität der Mutterlauge statt. Aus Bröggerit, Cleveït und Samarskit erhielten die Verfasser aufserdem auch radioactive Cerit- und Ytteritoxalate und Oxyde.

Ein neues Sulfid des Bleies und Kupfers (PbS_5 und CuS_5) hat F. Bodroux[5]) durch Einwirkung von verdünnten Lösungen von Calciumpolysulfid auf 1 proc. kalte Lösungen von Bleinitrat bezw. Kupferacetat erhalten. Mit Quecksilberchlorid[6]) erhielt Verfasser auf diesem Wege ein gelbes, immer heller werdendes Chlorosulfid, $Hg_2S_5 . HgCl_2$.

Die bekannte Entzündung des Schwefelwasserstoffs an Bleisuperoxyd erfolgt nicht nur an trockenem, sondern nach L. Vanino und O. Hauser[7]) auch an nassem Bleisuperoxyd, und die Reaction ist so heftig, dafs selbst ganz nasse Schiefsbaumwolle und Pikratpulver explodiren.

Nach Untersuchungen von Edmund H. Miller und Henry Fisher[8]) hängt die Zusammensetzung von Blei- und Cadmiumferrocyanid von der Acidität der Lösung und von der Natur der angewendeten Salze ab.

Die von Georg Kafsner[9]) beobachtete höhere Oxydstufe des Bleies (sog. Perbleisäure) entsteht aus krystallwasserhaltigem Calcium-o-plumbat ($Ca_2PO_4 + 4 H_2O$) mit dem Charakter eines wahren Bleisuperoxyds, dessen Bildung nicht auf die Einwirkung des Luftsauerstoffs, sondern auf eine innere Oxydation zurück-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 1—24. — [2]) Chem. News 80, 282—283. — [3]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 6, 190—194, 204—213, 227—233, 245—255, 266—274. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3126—3131. — [5]) Compt. rend. 130, 1397—1398. — [6]) Compt. rend. 130, 1398—1399 und Bull. soc. chim. [3] 23, 501—502. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 625. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 537—543. — [9]) Arch. d. Pharm. 238, 449—458; 239, 409.

zuführen ist. — Bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf siedende Bleinitratlösung entsteht zunächst ein weifser Niederschlag [1]), der aber bei Zusatz von Chlornatrium oder (quantitativ) Chlorammon in Bleisulfid übergeht [Fr. Faktor [2])]. — Fonzès-Diacon [3]) erhielt krystallisirtes Bleiselenid durch Reduction von Seleniat mit Wasserstoff oder Kohle oder durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Chlorbleidämpfe oder endlich durch Schmelzen des gefällten Selenids im elektrischen Ofen als graublaue, glänzende, grofse Krystalle. Ein weinrothes Bleichloroselenid erhielt er beim Durchleiten von Selenwasserstoff durch eine 30 proc. Bleiacetatlösung, welche zuvor mit Salzsäure versetzt wurde.

Eine Methode, das Blei in Bleigläsern und Bleichromaten zu bestimmen, hat Ch. Marie [4]) angegeben; das dabei erhaltene Bleisulfat (-chromat) wird mit Salpetersäure und Ammonnitratkrystallen in Lösung gebracht und hierauf der Elektrolyse unterworfen.

Familie V, Hauptgruppe: N, P, As, Sb, Bi.

Wie seit jeher beschäftigt sich die grofse Mehrzahl der Arbeiten des heurigen Jahres mit dieser Gruppe und vor allem ist es wieder der Stickstoff selbst, über dessen Chemismus sich die meisten Arbeiten erstrecken.

Stickstoff. Das Atomgewicht des Stickstoffs, wofür als Mittel bis jetzt 14,034 angegeben wird (O = 16), bestimmte G. Dean [5]) durch die Analyse des Silbercyanids zu 14,031 (C = 12,001).

Szarvasy [6]) erhielt bei der Elektrolyse der freien Stickstoffwasserstoffsäure und ihres Natriumsalzes weniger als die thoretische Stickstoffmenge. A. Peratoner und G. Oddo [7]) führen dieses auf secundäre Reactionen zurück.

Th. Curtius und A. Darapsky [8]) stellten die Azide von Aluminium, Chrom, Eisen, Zirkon, Thor, Yttrium, Cer, Lanthan, Didym, Uran, Mangan, Nickel, Arsen und Antimon her; es sind dies meist nur in Lösung beständige Körper, welche sich beim Erhitzen in das betreffende Hydroxyd oder basische Azid zersetzen.

Ueber die Verunreinigungen des Handelsammoniaks haben W. N. Hartley und James J. Dobbie [9]) gearbeitet; es sind dies Pyridinbasen (Altoxime und dergleichen mehr), die sich durch Umkrystallisiren der Salze entfernen lassen. Die Absorptionsbanden, welche Soret, Hartley und Huntington beobachteten, rühren ven derartigen organischen Körpern her.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 67, 177 und Liebig's Ann. 96, 241. — [2]) Pharm. Post 33, 355. — [3]) Compt. rend. 130, 1131—1133 und Bull. soc. chim. [3] 23, 721—724. — [4]) Compt. rend. 130, 1032—1033 und Bull. soc. chim. [3] 23, 563—564. — [5]) Proc. Chem. Soc. 15, 213. — [6]) Journ. Chem. Soc. London 77, 603. — [7]) Gazz. chim. ital. 30, II, 95—96. — [8]) Journ. prakt. Chem. [2] 61, 408—422. — [9]) Proc. Chem. Soc. 16, 14—15; Journ. chem. soc. 77, 318—327.

Entgegen den Angaben von H. Rose[1]) erhielt Hans Schumann[2]) bei Einwirkung von trockenem Ammoniak auf trockenes Schwefeldioxyd nicht einen, sondern, je nach den Mengenverhältnissen, unterhalb 0° zwei verschiedene, krystallisirte Körper [die Additionsproducte NH_3SO_2 und $(NH_3)_2SO_2$], ferner bei Einwirkung von Schwefeldioxyd auf wasserfreies Aethylamin bei — 6° eine Substanz der Zusammensetzung $NH_2.C_2H_5.SO_2$.

Um freies Hydroxylamin zu gewinnen, empfiehlt Rudolf Uhlenhuth[3]) die Destillation von orthophosphorsaurem Hydroxylamin unter vermindertem Druck, wobei das Destillat unter Anwendung von Eiskühlung in fester Form erhalten wird. Verfasser erhielt mit Platinsalzen und Hydroxylamin Basen, welche den entsprechenden Ammoniakverbindungen analog constituirt sind, denen die Base $Pt(NH_2OH)_4(OH)_2$ zu Grunde liegt; eine Nickelverbindung von der Formel $NiSO_4.6NH_2OH$ erhielt Verfasser in triklinen Krystallen.

v. Brackel[4]) erhielt aus untersalpetriger Säure in der Kälte mit Natriumbisulfit eine Flüssigkeit, welche Fehling'sche Lösung stark reducirt und mit Zink und Eisessig Hydrazin liefert.

Bei der Oxydation des Hydroxylamins, welche G. v. Knorre und K. Arndt[5]) mittelst Ferrisalzen, Mangansuperoxydhydrat, Permanganat, Chromsäure, Vanadinsäure, Kupfersalzen, Quecksilberchlorid und Kaliumpersulfat ausführten, bildete sich meist als Hauptproduct Stickoxydul, dem oft Stickoxyd beigemengt war; nur bei Anwendung von Vanadinsäure entsteht hauptsächlich Stickstoff; in der Lösung war fast stets Salpeter- und salpetrige Säure vorhanden. Die von Hofmann u. Rüspert[6]) empfohlene Bestimmungsmethode des Hydroxylamins durch Vanadinsäure und Schwefelsäure scheint nach Ansicht der Verfasser je nach Beschaffenheit der Vanadinsäure wechselnde Resultate zu geben; sie halten die Reaction für eine katalytische.

Angelo Angeli u. Francesco Angelico[7]) haben von der Nitrohydroxylaminsäure, $H_2N_2O_3$, das Kalium- ($K_2N_2O_3$), Strontium- ($SrN_2O_3.H_2O$), Calcium- ($CaN_2O_3.{}^1/_2H_2O$), Blei- (PbN_2O_3) und Cerosalz [$Ce_2(N_2O_3)_3.Ce(OH)_3$?] dargestellt. Die freie Säure, welche nicht isolirbar und höchst unbeständig ist, wird je nach Umständen zersetzt: durch Säuren entsteht Stickstoff und Wasser, beim Kochen des Natriumsalzes wird Stickoxydul entwickelt, die Hälfte des Stickstoffs bleibt zurück ($2H_2N_2O_3 = 2HNO_2 + N_2O + H_2O$), während beim beginnenden Schmelzen des Natriumsalzes Nitrit und Hyponitrit entsteht:

---

[1]) Pogg. Ann. 42, 415. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 43—66. — [3]) Liebig's Ann. 311, 117—120, 120—126, 127—128. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2115—2116. — [5]) Ibid. 33, 30—42. — [6]) Ibid. 31, 64. — [7]) Gazz. chim. ital. 30 [1], 593—595.

$$2\,O{=}\underset{\mathrm{OH}}{\underset{|}{N}}{\equiv}\underset{\mathrm{OH}}{\underset{|}{N}} = 2\,HNO_2 + (NOH)_2$$

Die untersalpetrige Säure konnte nur in Form eines Additionsproductes mit Aldehyd, nämlich als Acethydroxamsäure: $CH_3.C(OH):N.OH$, isolirt werden.

Die Stickstoffmetalle hat H. Rosenbusch[1]) zum Gegenstand einer krystallographischen Untersuchung gemacht: Stickstoffnatrium, N_3Na, bildet hexagonale Blättchen, N_3K, N_3Rb und N_3Tl sind tetragonal und N_6Ca und N_6Ba sind rhombisch.

Charles Hugot[2]) fafst seine früheren Arbeiten über den Jodstickstoff nochmals zusammen, ohne hierbei wesentlich Neues zu bringen.

Otto Ruff[3]) constatirt, dafs der Jodstickstoff, wenn er selbst bei — 80° entsteht, ein Atomverhältnifs von $N_2:J_3$ hat, jedoch je nach der Temperatur verschiedene Mengen Krystallammoniak enthält; aufser den schon von Hugot isolirten $NJ_3.3NH_3$, $NJ_3.2NH_3$ und $NJ_3.NH_3$ isolirte Verfasser noch $NJ_3.12NH_3$. Bezüglich der Constitution schliefst er sich den Ansichten Hugot's an; aus der Thatsache, dafs bei Einwirkung von Jod auf Natriumamid in flüssigem Ammoniak sich zuerst Na_2NJ und durch weiteren Jodzusatz die obigen Jodstickstoffammoniakverbindungen bilden, schliefst Ruff, dafs im Jodstickstoff mindestens das eine der beiden Stickstoffatome fünfwerthig ist.

Sehr eingehende Studien über den Jodstickstoff hat F. D. Chattaway[4]), theilweise in Gemeinschaft mit K. J. P. Orton[5]) und H. P. Stevens[6]), gemacht. Als die geeignetste Methode, den Jodstickstoff darzustellen, empfehlen die Verfasser Salz- und Salpetersäure bei 40° auf Jod einwirken zu lassen, das Nitrosylchlorid wegzukochen und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Eis zu verdünnen und in starkes Ammoniak und Eis einzugiefsen. Jodstickstoff erhält man auch durch Hinzufügen von $^1/_{10}$-Normal-Jodmonochloridlösung zu $^1/_2$-Normal-Kalilauge und rasches Zugeben von Ammoniak als kupferrothe Nadeln. Das nach allen früheren Angaben dargestellte Stickstoffjodid hat nach Chattaway (ebenso wie Ruff, siehe oben) stets die Zusammensetzung $N_2H_3J_3$. Im Dunkeln bildet es mit Natriumsulfit glatt Stickstoff und Jodwasserstoff, im Licht geht diese Zersetzung ohne Zusatz von Fremdkörpern vor sich, und zwar ist die Zersetzungsgeschwindigkeit eine Function der Stärke der Belichtung. Durch Belichtung bei Gegenwart von Ammoniak entstehen nach Beobachtung der Verfasser Stickstoff,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 58, 261; Zeitschr. f. Kryst. 33, 99. — [2]) Ann. chim. phys. (7) 21, 5—27; Compt. rend. 130, 505—508. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3025—3029. — [4]) Amer. Chem. Journ. 24, 138—158. — [5]) Ibid. 23, 363—368; 24, 159—167, 318—330, 342—345. — [6]) Ibid. 23, 369—376; 24, 330—341.

Jodammonium und wechselnde Mengen von Ammoniumjodat (aus Hypojodid gebildet); die Zersetzung durch Ammoniak zu Hypojodid, nach der Gleichung:

$$N_2H_3J_3 + 3H_2O = 2NH_3 + 3HJO$$

geht nur im Dunkeln vor sich und scheint also eine Hydrolyse zu sein. Auffällig ist, dafs rothe Strahlen den Jodstickstoff am schnellsten zersetzen. Ebenso wie Ammoniak wirken auch Alkali- und Erdalkalihydroxyde, Hydroperoxyd und Wasser auf den Jodstickstoff ein, analog verhalten sich verdünnte Säuren. Um die Constitution des Jodstickstoffs aufzuklären, liefsen die Verfasser Jod und Jodmonochlorid auf Ammoniak einwirken und verfolgten die Reactionen quantitativ; am wahrscheinlichsten erscheinen ihnen die Formeln:

$$H_3N{=}NJ_3 \quad \text{und} \quad JH_2N{=}NHJ_2.$$

Durch Einwirkung von Jod auf Stickstoffsilber, N_3Ag, erhielt A. Hantzsch[1]) das Triazojodid, N_3J, eine noch explosivere Verbindung als die anderen Jodstickstoffkörper.

Stickstoffsauerstoffverbindungen. Wie L. Vanino und O. Hauser[2]) nachwiesen, entstehen bei Einwirkung von Milchsäure auf eine Reihe von Schwermetallnitraten die betreffenden Metalle.

In einer Reihe von Versuchen fand Berthelot[3]), dafs die von Cavendish bei Verbrennung von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen mit stickstoffhaltigem Sauerstoff beobachtete Bildung von Salpetersäure thatsächlich stattfindet. Wird Wasserstoff und Luft im Verhältnifs der Wasserbildung bei constantem Volumen zur Explosion gebracht, so findet keine oder nur eine sehr schwache Salpetersäurebildung statt, bei überschüssigem Sauerstoff und constantem Volumen jedoch wächst die Menge der bei der Verbrennung des gleichen Gewichtes Wasserstoff gebildeten Salpetersäure regelmäfsig mit dem Druck; die Menge der gebildeten Salpetersäure steigt fast auf das Doppelte mit zehnfacher Zunahme des Druckes und ist bedeutend gröfser bei Verbrennung von Wasserstoff als bei Kohlenstoff und Schwefel unter dem gleichen Druck. Bei constantem Druck vorgenommene Verbrennungen von Wasserstoff lieferten viel weniger Salpetersäure. Wechselt das Verhältnifs von Sauerstoff und Wasserstoff, während das von Sauerstoff und Stickstoff wie auch der Druck constant bleiben, so wächst die Salpetersäurebildung rasch zu einem Maximum (bei überschüssigem Sauerstoff), um dann rasch fast auf Null (bei O:H = 5:1 Vol.) herabzusinken.

Den Untersuchungen von J. H. Gladstone[4]) zufolge sind die

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 522—527. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 506—507. — [3]) Compt. rend. 130, 1345—1353, 1430—1436, 1662—1677; Ann. chim. phys. (7) 21, 145—201. — [4]) Phil. Mag. (5) 50, 231—238.

Reactionsproducte beim Lösen von Kupferzinklegirungen und von einfachen mechanischen Gemengen dieser Metalle in Salpetersäure verschieden, weshalb Verfasser die von Galt und Braker benutzte Methode zur Bestimmung der Bildungswärme von Kupferzinklegirungen (Lösen der Gemengtheile einerseits, Lösen der Legirung andererseits, Differenz = Bildungswärme) als fehlerhaft bezeichnet.

Durch vergleichende Untersuchungen der gebräuchlichen Bestimmungsmethoden des Stickstoffs im Salpeter kommt L. von Wissell[1]) zu dem Schlufs, dafs die Methode von Devarda (Reduction in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Kupfer-Zink-Aluminiumlegirung), nächstdem die von Ulsch (Reduction in schwefelsaurer Lösung mit Eisenpulver) und die von Förster (Kochen des Salpeters mit Salicylschwefelsäure) als die empfehlenswerthesten bezeichnet werden müssen.

Zur Bestimmung der Salpetersäure nach der Methode von Schlösing hat C. Davidson[2]) einen Apparat construirt, worin die Salpetersäure mit Eisenchlorür zu Stickoxyd reducirt wird. Nach Ch. M. von Deventer[3]) tritt, so lange Ferrisulfat und Salpetersäure im Ueberschufs vorhanden sind, keine Braunfärbung des Eisenvitriols durch gelöstes Stickoxyd ein, sie bleibt jedoch bestehen, wenn überschüssiges Ferrosulfat vorhanden ist; auf diesen Umstand gründet Verfasser eine titrimetrische Bestimmungsmethode der Salpetersäure.

Auf der Bildung von freiem Stickstoff aus Nitriten durch Einwirkung von neutralen, concentrirten Ammonsalzen beruht die gasometrische Bestimmungsmethode der salpetrigen Säure von J. Gailhat[4]) in Gegenwart von Nitraten oder anderen löslichen Salzen; die letzteren werden dabei nicht reducirt. Auf dieser Reaction beruht auch die Methode von H. Pellet[5]).

Die von H. Erdmann[6]) zum Nachweis und zur Bestimmung minimaler Mengen von salpetriger Säure vorgeschlagene Methode mit 1-Amino-8-naphtol-4,6-disulfosäure (K) hat einen lebhaften Meinungsaustausch hervorgerufen. Die salpetrige Säure, als Stoffwechselproduct zahlreicher Bacterien, insbesondere im Trinkwasser, rasch und zugleich ziemlich genau zu bestimmen, ist ja von aufserordentlicher Wichtigkeit. Erdmann empfiehlt 50 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 5 ccm salzsaurer Sulfanilsäurelösung (2 g sulfanilsaures Natron in 1 Liter oder p-Amidobenzoësäureester) und nach zehn Minuten (Diazotirung) circa 0,5 g -1-Amino-8-naphtol-4,6-disulfosäure (K-Säure — Bayer u. Co.), $NH_2 . C_{10}H_4$

[1]) Journ. f. Landwirthsch. 48, 105—115. — [2]) Chem. News 81, 97—98. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 50—58. — [4]) Journ. Pharm. Chim. (6) 12, 9—12. — [5]) Ann. Chim. ann. appl. 5, 361—365; Bull. Soc. ind. du Nord de la France 1879. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 210—215.

$(SO_3H)_2 . OH$, als salzsaures Alkalisalz mit Natriumsulfat zu versetzen, wodurch eine leuchtend bordeauxrothe Färbung auftritt, welche nach einer Stunde ihre volle Intensität erreicht. Durch Vergleich mit frisch bereiteten Controllösungen ist eine quantitative Abschätzung ermöglicht.

L. Spiegel[1]) empfiehlt für rasche oberflächliche Trinkwasseruntersuchungen dagegen wässerige Guajaklösung; für die Beurtheilung eines Trinkwassers muss aber sonst stets eine Gesammtuntersuchung unter Berücksichtigung der Bodenverhältnisse vorgenommen werden. Während G. Romijn[2]) behauptet, das Griefs'sche Reagens gestatte einen schärferen Nachweis der salpetrigen Säure als das Erdmann'sche, kommt H. Mennicke[3]) zu dem Schlufs, dafs letzteres thatsächlich den empfindlichsten Nachweis gestattet (noch $1:2^{10}$. Verdünnung auf $NaNO_3$ bezogen).

Wie N. N. Kostjamin[4]) nachwies, hängt die beim Versetzen einer Nitratlösung zum Nachweis der Salpetersäure nöthige Menge Brucinschwefelsäure von der Menge der Salpetersäure im Wasser ab und es ist der Verbrauch an Brucinschwefelsäure umgekehrt proportional dem Nitratgehalt.

Den Schmelzpunkt des Nitrosylchlorids, NOCl, hat W. J. van Heteren[5]) zu — 65° bestimmt; die Verbindung $SnCl_2 . 2 NOCl$ entsteht, wenn zu überschüssigem Nitrosylchlorid Zinnchlorid gegeben und der Ueberschufs des Nitrosylchlorids abdestillirt wird; ähnlich wird $2 SbCl_5 . 5 NOCl$ erhalten, und $FeCl_3 . NOCl$ entsteht beim Eintragen von wasserfreiem Eisenchlorid in überschüssiges Nitrosylchlorid und darauf folgendes Eindunsten.

Phosphor. Die bisher behauptete Allotropie des gelben und rothen Phosphorpentabromids ist als irrthümlich zurückzuweisen, weil nach den Untersuchungen von J. H. Kastle und L. O. Beatty[6]) die rothe Verbindung überhaupt kein Penta-, sondern ein Heptabromid, PBr_7, ist, welches man aus Phosphorpentabromid mit der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohre bei 90° als rothe, durchsichtige Prismen erhalten kann.

Durch Reduction der neutralen Phosphate mit Kohle im elektrischen Ofen hat J. Jaboïn[7]) die Phosphide von Baryum und Strontium (Ba_3P_2 und Sr_3P_2) dargestellt und beschreibt deren Eigenschaften. Die Phosphüre von Eisen (Fe_2P), Nickel (Ni_2P), Kobalt (Co_2P) und Chrom (CrP) wurden auf ähnliche Weise von Georges Maronneau[8]) erhalten.

Nach A. Michaelis u. M. Pitsch[9]) giebt es nicht verschiedene

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 639—644. — [2]) Chem.-Ztg. 24, 145—146. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 235—236, 711—719. — [4]) Pharm.-Ztg. 45, 646. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 277—278. — [6]) Amer. Chem. Journ. 23, 505. — [7]) Compt. rend. 129, 762—765. — [8]) Ibid. 130, 656—658. — [9]) Liebig's Ann. 310, 45—79.

niedere Phosphoroxyde, sondern nur das einzige Phosphorsuboxyd, P_4O; Verfasser geben zwei Methoden zu dessen Darstellung an und beschreiben es als orangerothes bis hellgelbes Pulver, welches sich mit der Luftfeuchtigkeit schon zersetzt und beim Trocknen im indifferenten Gasstrome in Phosphor + Phosphorpentoxyd zerlegt wird. Besson[1]) behauptet indessen, dafs das von ihm aufgefundene Phosphoroxydul, P_2O (Compt. rend. **124**, 763), wohl existire bezw. seine Existenz von Michaelis und Pitsch nicht widerlegt sei.

Bei starker Belichtung von Phosphorpentoxyd konnten H. Ebert u. B. Hoffmann[2]) ein intensiv grünes Phosphorescenzlicht beobachten, das, mehr in Weifs übergehend, allmählich abklingt (Photoluminescenz); die Verunreinigungen des technischen Phosphorpentoxyds sind nicht die Ursache desselben, wohl aber veranlassen sie ein neben ersterer Lichterscheinung auftretendes „Oxydationslicht".

Th. Schloesing[3]) bestimmte die Löslichkeit des neutralen phosphorsauren Kalkes in Wasser bei Anwesenheit von Kohlensäure (Bicarbonaten) und zieht daraus Schlüsse auf die Bildung der Phosphatlager und das Verschwinden der löslichen Phosphorsäure des Superphosphats aus den Bodenwässern.

Nach H. C. Sherman u. Henry St. John Hyde[4]) ist bei der Phosphorsäurebestimmung nach der Methode von Woy[5]) eine zweimalige Fällung des Ammoniumphosphomolybdats unnöthig und die Gegenwart selbst sehr beträchtlicher Mengen von Säuren und Basen beeinträchtigt die Resultate nicht.

O. Kühling[6]) empfiehlt, die phosphorige Säure im Sinne der Gleichung:

$$3\,H_3PO_3 + 2\,KMnO_4 = 3\,H_3PO_4 + 2\,MnO_2 + K_2O$$

durch Titration des gebildeten Braunsteins oder des überschüssigen Permanganats zu bestimmen.

Arsen. F. Fittica[7]) glaubt beobachtet zu haben, dafs Phosphor sich in Arsen und Antimon überführen lasse.

Clemens Winkler[8]) stellte an der Hand quantitativer Bestimmungen den Irrthum Fittica's klar; derselbe war wahrscheinlich veranlafst worden durch aus der Schwefelsäure stammendes Arsen. In gleicher Weise verhalten sich A. C. Christomanos[9]) und C. R. Gyzander[10]) ablehnend gegen Fittica's Neuerungen, und E. Noelting und W. Feuerstein[11]) haben völlig arsenfreien

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris (3) **23**, 582—585. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 80—86. — [3]) Compt. rend. **131**, 149—153, 211—215. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 652—658. — [5]) Chem.-Ztg. **21**, 441—469. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2914—2918. — [7]) Leopoldina **36**, 40; Chem.-Ztg. **24**, 483—484. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1693—1697. — [9]) Chem.-Ztg. **24**, 943—944. — [10]) Chem. News **82**, 210—211. — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2684—2685.

Phosphor hergestellt, der selbstverständlich das von Fittica beschriebene Verhalten nicht zeigte.

P. Lebeau[1]) hat die Natriumarsenide und -antimonide, $AsNa_3$, $SbNa_3$, sowie $BiNa_3$ und $SnNa_4$, nach einem Verfahren gewonnen, welches dem von Moissan (Compt. rend. 125, 1753) zur Darstellung von krystallisirtem Calcium aus geschmolzenem Natrium nachgebildet ist.

Ueber die Gleichgewichtszustände bei dem reversiblen Vorgange:

$$2\,H_2 + As_2S_2 \rightleftarrows 2\,H_2S + As_2$$

hat H. Pélabon[2]) gearbeitet.

Die von Berzelius stammende Angabe, dafs Arsenpentasulfid sich in Natronlauge zu Sulfarsenat + Arsenat löst, bestreiten R. F. Weinland u. P. Lehmann[3]); nach ihren Angaben bildet sich vielmehr ein Gemisch von Sulfarsenat und Disulfoxyarsenat, gemäfs der Gleichung:

$$As_2S_5 + 12\,NaOH = AsS_4Na_3 + 3\,AsS_2O_2Na_3 = 6\,H_2O.$$

Aus einer Lösung von Arsenpentasulfid in berechneter Menge Natronlauge scheidet sich beim Ansäuern nur ein Theil des Arsens als As_2S_5 aus.

Die schon früher bekannte Thatsache, dafs beim Behandeln der durch Oxydation von arsenhaltigem Phosphor mit Salpetersäure entstehenden Flüssigkeit mit Schwefeldioxyd in der Hitze Arsentrisulfid ausfällt, empfiehlt A. Scott[4]) zum Nachweis von Arsenaten. Bei gewöhnlicher Temperatur erhielt Verfasser einen dunkelbraunen Niederschlag der Formel As_3S, der unlöslich in Ammoniak, farblosem Schwefelammon und Schwefelkohlenstoff, jedoch in gelbem Schwefelammon und Kalilauge wie Realgar löslich ist.

Zur vollständigen Fällung des Magnesiumammoniumarsenats ist nach M. Austin[5]) stets ein grofser Ueberschufs von Magnesiagemisch anzuwenden.

Antimon. W. Reinders[6]) untersuchte Antimon-Zinnlegirungen auf ihren Erstarrungspunkt und ihre Mikrostructur.

Aus Dampfdichtebestimmungen von Antimonpentachlorid zwischen 180° bis 386° findet Marcel Nothomb[7]), dafs der Zerfall in Trichlorid und Chlor, analog demjenigen des Phosphorpentachlorids, stattfindet.

A. E. Delacroix[8]) beschreibt die Darstellungsweise und die

---

[1]) Compt. rend. 130, 502—505. — [2]) Ibid. 130, 911—914; 131, 416—419 u. Bull. Soc. Chim. Paris (3) 23, 362—366. — [3]) Verh. d. Versamml. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1899, S. 657—659. — [4]) Proc. Chem. Soc. 16, 69—70; Journ. Chem. Soc. London 77, 651—653. — [5]) Sill. Journ. (4) 9, 55—61. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 113—125. — [7]) Bull. acad. de Belg. 1900, p. 551—558. — [8]) Bull. soc. chim. Paris (3) 21, 1049—1054.

Eigenschaften von Tetra- und Triantimonsäure (früher Pyro- und Orthoantimonsäure genannt).

Nach einer Zusammenfassung seiner früheren Arbeiten über Sulfo- und Selenantimonite berichtet Isidore Pouget[1]) über die Eintheilung der Selen- und Schwefelselenantimonite in:

1. Orthosulfantimonite, $Sb_2S_3 . 3 M_2S$,
2. Pyrosulfantimonite, $Sb_2S_3 . 2 M_2S$,
3. Metasulfantimonite, $Sb_2S_3 . M_2S$ und
4. Parasulfantimonite, $2 Sb_2S_3 . M_2S$ oder $2 Sb_2S_3 . 3 M_2S$ oder $2 Sb_2S_3 . 5 M_2S$.

Wichtig ist, dafs Tellur keine derartigen Verbindungen zu bilden vermag.

Wismuth. Die von A. de Schulten[2]) dargestellten Verbindungen Wismuthoxychlorid, BiOCl, -bromid, BiOBr, und -jodid, BiOJ, krystallisiren quadratisch.

Das sogenannte Wismuthoxydul ist nicht, wie behauptet wurde, ein Gemenge von Wismuth und Wismuthoxyd, sondern soll nach den Angaben von R. Schneider[3]) ein homogener Körper sein; ebenso bestätigt er die Existenz des Wismuthsulfürs, BiS. — Der Krystallwassergehalt der aus schwefelsaurer Wismuthlösung anschiefsenden Krystalle von Wismuthsulfat ist um so gröfser, je verdünnter die Schwefelsäure ist; aus concentrirter Schwefelsäure krystallisirt aber noch nicht neutrales Sulfat, sondern $Bi_2O_3 . 4 SO_3 . H_2O$ aus [R. H. Adie[4])].

Entgegen den Angaben anderer Autoren konnten C. Montemartini u. U. Egidi[5]) statt der drei theoretisch möglichen neutralen Phosphate nur das einzige Wismuthphosphat, $BiPO_4$, darstellen.

Wismuthkobalticyanid, $BiCo(CN)_6 . aq$, erhielt J. A. Mathews[6]) aus möglichst concentrirter Wismuthlösung durch Kaliumkobalticyanid als wasserhaltigen, krystallinischen Niederschlag, der, anfangs weifs, beim Entwässern (165°) blau und dunkel wird.

Wismuth und Blei trennt John Clark[7]) durch Kochen der Chloride mit Stahlspänen, wodurch Wismuth ausfällt, welches mit dem ungelösten Eisen in Salzsäure und chlorsaurem Kalium gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Dimitry Balachowsky[8]) empfiehlt Wismuth aus salpetersaurer Lösung, welche Harnstoff enthält, in einer rauh gemachten Platiniridiumschale elektrolytisch zu fällen; statt Harnstoff ist auch Form- oder Acetaldehyd anwendbar. — Auch beim Wismuth ist, wie bei verschiedenen anderen Metallen, die Fällung als Sulfid mit Natriumthiosulfat eine quantitative [Fr. Faktor[9])].

---

[1]) Ann. chim. phys. (7) 18, 508—571. — [2]) Bull. soc. chim. Paris (3) 26, 156—158. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 60, 524—543. — [4]) Proc. Chem. Soc. 15, 226—227. — [5]) Gazz. chim. ital. 30 [II], 377—381. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 274—277. — [7]) Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 26—27. — [8]) Compt. rend. 131, 179—182. — [9]) Pharm. Post 33, 301.

Familie V, Nebengruppe: V, Nb, Ta.

Ueber diese kleine Gruppe liegen im Berichtsjahr nur drei Arbeiten vor, welche sich mit dem Vanadium beschäftigen.

L. Blum [1]) fand in der Schlackendecke eines aus luxemburgischer Minette erblasenen manganfreien Roheisens einen Gehalt von 2,56 Proc. Vanadinsäure; er empfiehlt solche Schlacken als Ausgangsmaterial für die technische Gewinnung von Vanadinverbindungen.

Durch Zusammenschmelzen von Halogencadmium mit Cadmiumcarbonat und Vanadinsäure erhielt A. de Schulten [2]) hexagonale Prismen von Chlor(Brom)cadmiumvanadinit, $3\,Cd_3(VO_4)_2 \cdot CdCl_2(Br_2)$, und bei Anwendung von Jodcadmium ähnliche Krystalle, welche wahrscheinlich Jodcadmiumvanadinit waren.

Eine colorimetrische Bestimmung des Vanadiums wurde von L. Maillard [3]) ausgearbeitet; sie beruht auf der durch Hydroperoxyd hervorgerufenen Bildung von Pervanadinsäure in stark angesäuerter Lösung von vanadinsauren Salzen; es tritt hierbei eine prächtige Rothfärbung auf, die noch in einer Verdünnung von 1:84000 sichtbar ist.

Familie VI, Hauptgruppe: O, S, Se, Te.

Sauerstoff. Die Versuche von Georges Claude [4]), aus Luft Sauerstoff oder wenigstens sauerstoffreichere Luft durch Stickstoffabsorption mit passenden Lösungsmitteln zu gewinnen, ein Problem, dessen Lösung für die Technik von unschätzbarem Werthe wäre, sind erfolglos verlaufen, es zeigte sich vielmehr, daſs Sauerstoff und Stickstoff von den meisten Lösungsmitteln fast gleich stark absorbirt werden.

Nach den Untersuchungen von C. Engler [5]) und J. Weiſsberg [6]) lagern sich bei allen Autoxydationen immer zwei oder je zwei Atome Sauerstoff an den Autoxydator an und bilden damit ein Superoxyd, welches selbst weitere Oxydationswirkungen verursachen kann; ist die Geschwindigkeit der Superoxydbildung gröſser als die der Oxydationswirkung, so kann das Superoxyd beobachtet werden, so z. B. findet Hydroperoxydbildung statt und kann beobachtet werden, wenn man die Flamme von brennendem Wasserstoff so auf Wasser oder ein Stückchen Eis richtet, daſs sie sich darauf ausbreitet; ebenso findet beim Verbrennen von Kohlenoxyd Bildung von Carbonylsuperoxyd statt, das sich mit dem Wasser zu Hydroperoxyd umsetzt; beim Verbrennen von Natrium

[1]) Stahl u. Eisen 20, 393—394. — [2]) Bull. soc. chim. Paris [3] 23, 159—160. — [3]) Ibid. [3] 23, 559—563. — [4]) Compt. rend. 131, 447—450. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1090—1096, 1109—1111. — [6]) Ibid. 33, 1097—1109.

oder Magnesium mit kleiner Flamme reagirt der mit Wasser befeuchtete Rückstand ebenfalls auf Hydroperoxyd.

Versuche von E. Warburg[1]) über die Ozonbildung bei der Spitzenentladung zeigten, dafs bei dem maximalen Ozongehalt, welchen die elektrische Spitzenentladung in einem abgeschlossenen Sauerstoffvolumen hervorbringt, sich die ozonbildende und die ozonzerstörende Wirkung des Stromes das Gleichgewicht halten. Mit steigender Temperatur nimmt der maximale Ozongehalt ab, weil dabei die ozonzerstörende Wirkung der Entladung wächst, während die Ozonbildung sich nur wenig ändert. Für die negative Entladung war der maximale Ozongehalt in dem benutzten Apparat etwa dreimal so grofs wie für die positive; der Temperatureinflufs ist für positive und negative Entladung ungefähr gleich grofs. Wird Sauerstoff durch eine Ozonröhre geleitet, so steigt die gebildete Ozonmenge mit der Geschwindigkeit des Gasstromes bis zu einem Maximalwerth (wie schon Fröhlich beobachtete), da bei gröfserer Geschwindigkeit des Gasstromes nur mehr die Ozonbildung, nicht mehr aber die Ozonzerstörung in Betracht kommt.

Schwefel. L. Aronstein und S. H. Meihuizen[2]) fanden für den gelösten Schwefel ein achtatomiges Molekül. Zugleich bemerken sie, dafs das von Orndorff und Terrasse bestimmte Molekulargewicht 64 falsch ist, weil das von diesen Forschern verwendete Schwefelchlorür sich beim Sieden zersetzt.

Bei lange fortgesetzter Einwirkung von Jodiden oder Jodwasserstoff auf Schwefeldioxyd wird, nach den Untersuchungen von A. Berg[3]), neben Schwefelsäure auch Schwefel frei gemacht, wobei sich zuerst eine gelbe Substanz bildet, welche sich dann weiter zersetzt. J. Volhard[4]) erinnert daran, dafs er diesen Procefs, wenn auch in etwas anderer Weise, schon früher[5]) erläuterte; die Annahme der Bildung einer gelben Verbindung von Jodwasserstoff und Schwefeldioxyd sei nicht nöthig.

Bei der Werthbestimmung der Persulfate empfiehlt R. Namias[6]) nicht Eisenvitriol zu oxydiren und dann mit Permanganat zu titriren, sondern mit Jodkalium in der Kälte stehen zu lassen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zu titriren. Ammonpersulfat löst Eisen, Zink und Aluminium schon in neutraler Lösung völlig auf, Kupfer erst bei Anwesenheit von Ammoniak, Silbernitrat scheint reducirt zu werden, während Chromoxyd und Manganverbindungen oxydirt werden.

T. Martin Lowry und John H. West[7]) publicirten eine

---

[1]) Sitzber. Akad. Wiss. Berlin 1900, S. 712—721. — [2]) Arch. néerland. sc. ex. et nat. [2] 3, 89—130. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 23, 499—501. — [4]) Ibid. [3] 23, 673—674. — [5]) Liebig's Ann. 242, 93. — [6]) L'Orosi 23, 218—223. — [7]) Proc. Chem. Soc. 16, 126—127; Journ. Chem. Soc. London 77, 950—961.

Abhandlung über die Zusammensetzung des Caro'schen Reagenses; sie drücken sie durch die Formel $H_2O_2:SO_3$ aus. Hiermit stimmt die von A. Baeyer und V. Villiger[1]) angewandte Formulirung $HO.SO_2.O.OH$. Dieselben haben eine genaue Vorschrift zur Darstellung des Reagens gegeben; ein Gemisch von Kaliumpermanganat, Caro'scher Säure und verdünnter Schwefelsäure nennen sie „wohl das stärkste Oxydationsmittel, welches es giebt".

Nach Fr. Faktor[2]) entsteht beim Kochen von Kaliumdichromat mit Natriumthiosulfat Chromichromat, $Cr_2O_3(CrO_3)$, während neutrales Kaliumchromat erst nach Zusatz von Chlorammon oder Chlormagnesium gefällt wird; die Fällung des Bleies und Quecksilbers als Sulfid mit Thiosulfat ist bei Anwesenheit von Chlorammon eine quantitative.

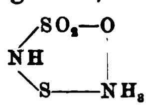
Die für die hydroschweflige Säure angegebene Formel $(NaHSO_2)$ ist nach den Untersuchungen von Prud'homme[3]) und Grofsmann[4]) und älteren Angaben von Bernthsen[5]) falsch; es kommt ihr vielmehr die Formel HSO_2 bezw. $H_2S_2O_4$ zu, wie aus dem von Nabl[6]) erhaltenen Zinksalz und dem von A. Bernthsen und W. Bazlen[7]) nunmehr in fester Form dargestellten Natriumalzs, $Na_2S_2O_4$, hervorgeht; für dessen Darstellung geben die Verfasser eine Methode an; die hydroschweflige Säure giebt nach Bernthsen und Bazlen nur neutrale Salze, und das Natriumsalz liefert bei der Oxydation pyroschwefligsaures Natrium, $Na_2S_2O_5$. Wie dieses Salz, so reducirt auch das von Maurice Prud'homme[8]) aus Ammonbisulfit mit Zinkspänen hergestellte neutrale und saure Ammonhydrosulfit Indigo leicht.

Nach Untersuchungen von Edward Divers und Masataka Ogawa[9]) entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd unter Kühlung in eine Lösung von Ammoniak in trockenem, alkoholfreiem Aether ein farbloser, an der Luft unbeständiger Körper (vielleicht Ammoniumamidosulfit), der sich in absolutem Alkohol zu Aethylammoniumsulfit löst, welches wieder in trockener Atmosphäre bei 35° etwa die Hälfte des Ammoniaks und etwas Wasser abgiebt, während die zurückbleibende Masse aus etwas Sulfat und meist unaufgeklärten Substanzen besteht, welche Thioamidosulfonverbindungen ähnlich sind (siehe auch H. Schumann, dieses Jahrb. S. 85). Nach Angabe der gleichen Autoren[10]) sublimirt wasserfreies Ammonsulfit und Ammonpyrosulfit unverändert bei ca. 150° in einem Strom von reinem Stickstoff; bei etwas höherer Temperatur zersetzt sich Ammoniumtrithionat in Schwefeldioxyd, Schwefel

[1]) Ber. 33, 2479, 2488. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 39, 345—354. — [3]) Bull. Soc. Ind. Mulhouse 70, 216. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 17, 1109; 18, 452—453. — [5]) Liebig's Ann. 208, 163; 211, 292. — [6]) Monatsh. f. Chem. 20, 679. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 126—132. — [8]) Bull. Soc. Ind. Mulhouse 70, 216—218. — [9]) Proc. Chem. Soc. 16, 38—39. — [10]) Ibid. 16, 39.

und Ammonsulfat. Ammonthiosulfat zersetzt sich bei etwa 150° vollständig.

E. Divers und Tamemasa Haga[1]) stellten verschiedene Doppelsalze von Kaliumnitrit mit Kaliumhydroximidosulfaten dar und identificirten zwei derselben mit solchen, welche Raschig als Dihydroxylaminmonosulfonate beschrieben hat. Die von Fremy 1845 durch Behandeln einer Lösung von Kaliumnitrit und Kalilauge mit Schwefeldioxyd erhaltenen Salze wurden von den zuletzt Genannten[2]), soweit dies nicht schon von Anderen geschehen, als Kaliumnitrito-$^2/_3$-n-hydroximidosulfat (Fremy's Sulfazat), Kaliumnitrito-$^5/_6$-n-hydroximidosulfat (Sulfazit), Kaliumnitrito-n-hydroximidosulfat (Metasulfazat) und Kaliumnitrito-$^2/_3$-n-hydroximidosulfat mit Normalhydroximidosulfat (Metasulfazotat) erkannt. — Salpetrige Säure (in Form nitroser Dämpfe) wird vollständig von einer Lösung eines normalen oder Pyrosulfits aufgenommen, unter Bildung von $^2/_3$-n-Hydroximidosulfat, $HON(SO_3K)_2$, wobei nur die freie salpetrige Säure und Schwefeldioxyd in eigentliche Reaction treten (Divers und Haga[3]). Später hat Ogawa[4]) die Existenz der Verbindung, der die Formel $(NH_3)_2S_2O_3$ gegeben wurde, bewiesen und die richtige Formel $N_2H_4S_2O_3$ aufgestellt; die Formel

$NH_2.S.NH.SO_3H$ oder 

entspricht den bisher bekannten Eigenschaften dieser Substanz. Die Constitution von Ammoniumimidosulfit, $HN(SO_2NH_4)_2$, stellten E. Divers und M. Ogawa[5]) fest. Von Kupfersulfat wird Hydroxylamidosulfat zersetzt nach der Gleichung:

$$2\,Cu(H_2NSO_4)_2 = Cu(H_2NSO_3)_2 + Cu(H_2NSO_3)_2$$

(Divers und Haga[6]).

Einen Apparat zur Bestimmung des Schwefeldioxyds im Schwefligsäuregas hat A. Kreidl[7]) construirt.

Nach den Untersuchungen von F. W. Küster und A. Thiel[8]) kann die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen durch Mitreifsen von Eisen bis zu 7 Proc. zu hoch ausfallen, wenn die Ferriionen nicht entfernt (z. B. durch Ammoniak) oder in Complexe (mit Ammonoxalat) übergeführt werden.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 16, 54—55; Journ. Chem. Soc. London 77, 432—440. — [2]) Proc. Chem. Soc. 16, 55—56; Journ. Chem. Soc. London 77, 440—446. — [3]) Proc. Chem. Soc. 16, 70—71; Journ. Chem. Soc. London 77, 673—691. — [4]) Proc. Chem. Soc. 16, 104—105; Journ. Chem. Soc. London 77, 335—340. — [5]) Proc. Chem. Soc. 16, 113; Journ. Chem. Soc. London 77, 327—335. — [6]) Proc. Chem. Soc. 16, 147—148; Journ. Chem. Soc. London 77, 978—984. — [7]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 24, 658—659. — [8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 424—444.

Theod. William Richards[1]) schreibt die zu hohen Werthe bei der Schwefelsäurebestimmung nicht einem „Mitreifsen“ des Eisens, sondern einer „Occlusion“ desselben zu, und nach G. Wyrouboff[2]) liegt die Ursache in dem Vorhandensein der Verbindung $(Fe_2O_3)_n.4HCl$ (n mindestens 4), welche durch Alkalisulfat als $(Fe_2O_3)_n.H_2SO_4$ gefällt wird und in Schwefelsäure löslich, in Salzsäure aber unlöslich ist, daher mit ausfällt. Gegenüber Th. W. Richards bestehen Küster und Thiel[3]) auf ihrer früheren Auffassung, dafs ein Theil der Schwefelsäure als complexe Ferrischwefelsäure in Lösung bleibt, während der Baryumsulfatniederschlag durch das Baryumsalz dieser Säure $Ba[Fe(SO_4)_2]_2$ verunreinigt wird, denn die beim Glühen abgegebene Menge Schwefeltrioxyd ist nach Jannasch und Richards äquivalent dem zurückbleibenden Eisenoxyd, und dies schliefst die Existenz der basischen Verbindung $FeSO_4.OH$ aus (vergl. Cap. Physikalische Chemie).

Richardson und Akroyd[4]) bemerkten, dafs das von G. Lunge und Smith angegebene Verfahren zur Bestimmung von Sulfiden neben Thiosulfaten ungenau und zeitraubend sei; Lunge und Smith[5]) bestreiten dies und beweisen die Haltlosigkeit dieser Behauptung durch Versuche.

Eine gasometrische Bestimmungsmethode von Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid liegt von Edw. John Russell[6]) vor. A. Thiel[7]), Adolf Riemer[8]) und P. Truchot[9]) haben über die Schwefelbestimmung in Eisen, Erzen und Abbränden gearbeitet.

Selen. Die allotropen Formen des Selens betrifft eine Arbeit von A. P. Saunders[10]); die beständigste Form des Selens (bis zum Schmelzp. 217°) entsteht durch freiwillige, langsamere oder raschere Umwandlung der übrigen Modificationen; unterhalb 217° erfolgt eine solche Umwandlung nicht, und welche von den anderen Formen entsteht, hängt lediglich ab von dem Einflusse der Umwandlungsgeschwindigkeit der verschiedenen Formen in die stabilere in Folge äufserer Umstände. So entsteht beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Selens um 200° die metallische Modification, weil bei dieser Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit der anderen Formen eine sehr grofse ist; bei tieferen Temperaturen sind die instabilsten amorphen Formen kürzere oder längere Zeit haltbar. Die glasige Modification, welche beim

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 383—390. — [2]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21, 1046—1049. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 319—322. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 221—223. — [5]) Ibid. 15, 171. — [6]) Proc. Chem. Soc. 16, 41. — [7]) Chem.-Ztg. 23, 1015. — [8]) Stahl u. Eisen 19, 1064—1065. — [9]) Ann. Chim. anal. appl. 4, 374—375. — [10]) Journ. of Phys. Chem. 4, 423—513.

raschen Abkühlen der Schmelze entsteht, geht im Licht rascher als im Dunkeln in die krystallinische über. Das wasserlösliche Selen ist wahrscheinlich keine bestimmt charakterisirte Form, und es lassen sich die bekannten Veränderungen von wässerigen Lösungen durch Oberflächenänderungen erklären. Rotes, amorphes Selen entsteht bei vielen Reductionsvorgängen; es hat, wie auch die glasige Form, eine gröfsere Reactionsfähigkeit als die anderen Modificationen. Rotes, krystallinisches Selen entsteht durch Behandeln mit Alkohol, Benzol, Thiophen, Toluol, Benzonitril, Aethylacetat, Isobuttersäure, Acetophenon, Aceton und Chloroform, sowie durch Fällen einer Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Benzol. Die Beobachtung Mitscherlich's, dafs diese Modification bei 170 bis 180° schmilzt, bestätigt Verfasser, ebenso die Existenz der von Mitscherlich und von Muthmann beobachteten zwei krystallinischen Formen, so dafs es also zwei monokline Modificationen mit etwas abweichenden Axenverhältnissen giebt. Je reiner das metallische Selen ist, um so leichter löst es sich in Schwefelkohlenstoff und ertheilt diesem je nach dem Grade der Reinheit eine verschiedene Färbung.

James F. Norris und Rich. Mommers[1]) fanden, dafs die Doppelbromide von Selen und Tellur mit Dimethylamin isomorph sind.

Zinkselenid ist nach Fonzes-Diacon[2]) dimorph.

Nach den Beobachtungen von James F. Norris und Henry Fay[3]) wird Selendioxyd durch Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Salzsäure reducirt, wahrscheinlich unter Bildung von Natriumselenopentathionat, $Na_2S_4 . SeO_6$; Tellurdioxyd reagirt ebenso.

Vergleichende krystallographische Untersuchungen der Doppelselenide der Reihe $R_2M(SeO_4)_2 . 6H_2O (M = Zn)$ stellte A. E. Tutton[4]) an.

Schlagdenhauffen und Page[5]) berichten, dafs auch die reine Handelsschwefelsäure stets Selen enthält, welches mit Kaliumdichromat entfernt und durch die Dragendorff'sche Reaction mittelst fünf bis sechs Tropfen Codeïn nachweisbar ist; es entsteht in der Kälte eine grüne, bei Wasserbadtemperatur eine grünblaue Färbung. Eine Trennungsmethode des Selens und Tellurs giebt Edward Heller[6]) an.

Tellur. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten basischen Nitrat, $Te_2O_3(OH)NO_3$, dessen Zusammensetzung nicht, wie früher angegeben wurde, $4TO_2 . N_2O_5 . 1^1/_2 H_2O$ ist, stellten James

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 23, 486—494. — [2]) Compt. rend. 130, 832—834. — [3]) Amer. Chem. Journ. 23, 119—125. — [4]) Proc. Roy. Soc. London 66, 248—250; 67, 58—84; Zeitschr. f. Krystall. 33, 1—29. — [5]) Journ. Pharm. Chim. [6] 11, 261—262. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 241—245.

F. Norris, Henry Fay und D. W. Edgerly[1]) reines Tellur dar. Ein Versuch, das Tellur durch fractionirte Krystallisation in zwei Elemente zu zerlegen, ergab vorerst die Einheitlichkeit desselben.

Das specifische Gewicht und den elektrischen Widerstand des metallischen Tellurs bestimmten Victor Lenher und J. Livingstone R. Morgan[2]) zu $d = 6{,}1993$ (mit dem Pyknometer) und $w =$ ca. 500.

Zur Darstellung von reinem Tellurwasserstoff durch Elektrolyse construirte Edmund Ernyei[3]) einen Apparat, in welchem Tellur in 50proc. Schwefelsäure negativer Pol ist. Der Tellurwasserstoff erstarrt bei Abkühlung mit fester Kohlensäure zu nadelförmigen, citronengelben Krystallen, die bei etwa —54° zu einer grüngelben Flüssigkeit schmelzen.

Wie Selentetrabromid, so bildet auch, nach Victor Lenher[4]), das Tellurtetrabromid und -chlorid Doppelverbindungen sowohl mit aliphatischen Basen, Pyridin und Piperidin, als auch mit aromatischen Basen und Chinolin.

Tellursäure vereinigt sich mit den meisten Jodaten zu Tellurmonojodaten, mit Kaliumjodat aber zum Dijodat (R. F. Weinland und H. Peause[5]).

Nach F. D. Crane[6]) ist Tellur durch Magnesium fällbar und noch in sehr verdünnter Lösung durch saure Sulfite nachweisbar; neben Tellur weist man Selen mit Eisenvitriol nach.

Familie VI, Nebengruppe: Cr, Mo, W, U, Radium.

Chrom, Molybdän und Vanadium konnte Eug. Demarçay[7]) spectroskopisch in der Asche von verschiedenen Bäumen nachweisen.

Chrom. Wie F. Jules Micheli's[8]) Untersuchungen beweisen, giebt es auf Grund seines elektromotorischen Verhaltens zwei Zustände des Chroms, nämlich den activen und den inactiven; seiner elektromotorischen Kraft nach steht das inactive Chrom dem Platin nahe, während das active direct hinter das Zink [Hittorf[9])] zu stehen kommt. Ebenso wie Eisen wird Chrom durch Eintauchen in concentrirte Salpetersäure inactiv, jedoch ergiebt die optische Untersuchung beim Chrom die Abwesenheit einer oxydischen Oberflächenschicht. Entgegen der Behauptung Hittorf's und Ost-

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 23, 105—119. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 28—31. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 313—317. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 136—141. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1015—1018. — [6]) Amer. Chem. Journ. 23, 408—425. — [7]) Compt. rend. 130, 91—92. — [8]) Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 10, 122—131. — [9]) Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 481—507, 729.

wald's, dafs activ gemachtes Chrom allmählich an der Luft inactiv wird, findet Verfasser, dafs inactiv gemachtes Chrom allmählich wieder activ wird. Die von Hittorf nachgewiesene Activirung des Chroms beim Eintauchen desselben in geschmolzenes Chlorzink ist nach Micheli von der Bildung einer optisch leicht nachweisbaren Oxydschicht begleitet, welche sich in Salpetersäure nicht löst, doch wird bei Behandlung mit derselben das Chrom wieder inactiv.

Eine Abscheidung des Chroms durch Elektrolyse einer Lösung von 25 Thln. Chromchlorid und 75 Thln. Wasser gelingt nach Sherard Cowper-Coles [1]) bei 88° mit 40 bis 50 Amp. Quadratfufs.

Nach einer Zusammenfassung seiner früheren Arbeiten berichtet G. Bauge [2]), dafs das Chromoxyhydrat die Formel $Cr_3O_4 . 3H_2O$, und nicht, wie er früher mittheilte, $2Cr_3O_4 . 3H_2O$ hat.

Zur Oxydation von Chromoxydsalzen zu Chromsäure auf elektrolytischem Wege empfiehlt F. Regelsberger [3]) in alkalischer Lösung den Zusatz von Alkalichlorid, in saurer Lösung die Verwendung von Bleianoden, auf denen sich Bleisuperoxyd bildet, welches mit Schwefelsäure Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt.

Wie Karl Seubert und A. Henke [4]) nachwiesen, ist die Oxydation von Jodwasserstoffsäure mit Kaliumdichromat in salzsaurer Lösung vollständig, in schwefelsaurer jedoch nicht, da wegen eintretenden Gleichgewichts nur 90 Proc. des Jods abgeschieden werden; die Reaction ist aber nicht umkehrbar. Ueberschüssiges Jodkalium und vermehrter Säurezusatz beschleunigen die Reaction, wogegen Verdünnung sie verlangsamt.

Ein Ammoniumchromosulfat der Formel $CrSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ hat Ch. Laurent [5]) durch Erhitzen von Chromosulfat mit Ammonsulfat im Kohlensäurestrome als blauschwarze, in Alkohol unlösliche Krystalle erhalten.

Durch Behandeln von Natriumdichromat und Chlornatrium bei Gegenwart einer organischen Substanz mit Schwefelsäure, oder durch Zusammenschmelzen von Chromsulfat mit Natriumbisulfat und Ammonsulfat hat C. Pagel [6]) einen Körper der Verbindung $Cr_2(SO_4)_3 . 3Na_2SO_4$ dargestellt.

Eine längere Abhandlung über Trichloropyridinchrom und Triäthylendiaminchromisalze, welche sich hauptsächlich mit deren Isomerieverhältnissen beschäftigt, publicirte P. Pfeiffer [7]).

Auf seine frühere Beobachtung [8]), dafs eine wässerige Lösung von Arsentrioxyd Chromsäure wie Chromate bei Wasserbadtempe-

---

[1]) Chem. News 81, 16—18. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 19, 158—184. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1123—1128. — [4]) Ibid. 1900, S. 1147—1154. — [5]) Compt. rend. 131, 111—112. — [6]) Ibid. 130, 1030—1032. [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 279—304. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1913.

ratur reducirt, gründet C. Reichard[1]) eine Titrirmethode zur Bestimmung der Chromsäure.

Arbeiten von E. Döhler[2]) und von A. A. Blair[3]) beschäftigen sich mit der Analyse von Ferrochrom.

Molybdän. Nach Untersuchungen von E. Vigouroux[4]) erhält man Molybdänsilicid, Si_3Mo_2, durch Schmelzen von krystallisirtem Silicium mit calcinirtem Ammonmolybdat im Kohletiegel mit 1000 Amp.; der dabei entstehende Metallklumpen wird als Anode in verdünnter Salzsäure dem Strome ausgesetzt und dann mit Königswasser, Aetzkali, Flufssäure und Wasser behandelt, wodurch ein krystallisirtes Gemenge von Molybdän-, Eisen- und Kohlenstoffsilicid entsteht, aus welchem durch Schlämmen mit wolframsaurem Cadmium das Molybdänsilicid isolirt werden kann; dasselbe wird bei 300° im Chlorstrome zu Siliciumchlorid und schwarzem Molybdänperchlorid verbrannt.

Krystallisirtes Molybdändisulfid, MoS_2, erhielt Marcel Guichard[5]) durch Zusammenschmelzen von calcinirtem Ammonmolybdat mit Kaliumcarbonat und Schwefel im Perrotofen und nachheriges Behandeln des Schmelzproductes mit Wasser; in der Hitze wird es von Wasserstoff allmählich zu Molybdän reducirt. Ein neues Molybdänsulfid (Mo_2S_3) erhielt Verfasser[6]) durch Erhitzen von krystallinischem oder amorphem Molybdändisulfid im elektrischen Ofen als lange, stahlgraue Nadeln; vom Molybdäntrisulfid ausgehend, kann man durch immer fortwährend gesteigertes Erhitzen das Disulfid, hieraus das Sesquisulfid, Mo_2S_3, und schliefslich Molybdän selbst erhalten.

Das blaue Molybdänoxyd hat Guichard[7]) als ein Molybdat des Molybdändioxyds, $MoO_2 . 4\,MoO_3 . 6\,H_2O$, erkannt.

Blaues Molybdänoxyd, Mo_3O_8, haben Allen Rogers und F. H. Mitchell[8]) durch Fällen einer schwachsauren Ammonmolybdatlösung mit Zinnchlorür erhalten; es ist leichter als Molybdäntrioxyd durch Wasserstoff zu reduciren.

Carl Friedheim und Minna Samelson[9]) stellten Kalium- und Ammoniumpermanganmolybdate her; die Kalisalze sind schwerer löslich als die Ammonsalze und können daher durch Umsetzen der Ammonsalze mit Chlorkalium ausgefällt werden.

Zusammen mit C. Castendyck hat Carl Friedheim[10]) eine Reihe von Kalium- und Ammoniumsilicovanadinmolybdaten dargestellt, bei deren Untersuchung die Verfasser besonderen Werth

---

[1]) Chem.-Ztg. 24, 563—564. — [2]) Ibid. 23, 868. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 719—723. — [4]) Compt. rend. 129, 1238—1239. — [5]) Ibid. 129, 1239—1242; Bull. soc. chim. Paris [3] 21, 1043—1046. — [6]) Compt. rend. 130, 137—139. — [7]) Ibid. 131, 389—392, 419—421; Bull. soc. chim. Paris [3] 23, 147—156. — [8]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 350—351. — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 65—107. — [10]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1611—1629.

auf den Nachweis der Aenderung der physikalischen Constanten dieser Substanzen legten; so fanden sie beispielsweise, dafs durch den Eintritt von vier Atomen Kalium für vier Ammoniumradicale die Dichte von vier verschiedenen Ammoniumsilicovanadinmolybdaten sich um constant 0,0634 ändert.

Wolfram. Zur Gewinnung eines sehr gut durchgeschmolzenen Regulus von Wolfram, Molybdän oder Uran empfiehlt A. Stavenhagen[1]) die Verbrennung von Wolframsäure etc. und Aluminium mit $^1/_3$ Vol. flüssiger Luft.

Reines Wolfram erhielt Marcel Delépine[2]) durch Reduction von Wolframsäure mit Zinkstaub bei Rothgluth als ein an der Luft brennbares Pulver, dessen Dichte 18,67 bis 18,61 beträgt. Seine thermochemischen Constanten sind:

$W + O_3 = WO_3 + 196{,}44$ Cal. (const. Vol.), $+ 197{,}3$ Cal. (const. Druck),
$WO_2 + O = WO_3$ . . . . $+ 64{,}9$ „ „ „
$W + O_2 = WO_2$ . . . . $+ 2 \times 66{,}2$ „ „ „

Danach wäre also zur völligen Reduction der Wolframsäure durch Wasserstoff eine nicht sehr hohe Temperatur nöthig, was Verfasser auch experimentell bestätigt. — Die Oxydationswärme des Wolframs bestimmten Delépine und L. A. Hallopeau[3]); L. Pissarshewski[4]) stellte thermochemische Studien über die „Persäuren" des Urans, Wolframs und Molybdäns an, es beträgt bei der Bildung von

Ueberuransäure	aus $H_2UO_4 + O$	die Wärmeabsorption	6,151	Cal.
Ueberwolframsäure	„ $H_2WO_4 + O$	„ „	18,154	„
Uebermolybdäns. (H_2MoO_6) .	„ $H_2MoO_4 + O$	„ „	13,516	„
„ „ .	„ $H_2MoO_4 + 2O$	„ „	30,812	„
„ „ .	„ $H_2MoO_5 + O$	„ „	17,296	„

Bestimmungen der Dichte, des Brechungsvermögens und des Gehaltes von Natriumwolframatlösungen liegen von B. Pawlewski[5]) vor.

L. A. Hallopeau[6]) fafst seine früheren Arbeiten über Parawolframsäure zusammen und fügt ihnen eine Methode zur Analyse von Alkaliwolframwolframaten an.

Eine Trennungsmethode von Uran und Wolfram beschreiben Fred Ibbotson und Harry Brearley[7]).

Nach F. Kehrmann und E. Rüttimann[8]) ist die Arsenduodeciwolframsäure ($3R_2O . As_2O_5 . 24WO_3 . 12H_2O$) existenzfähig und ähnelt der Phosphorduodeciwolframsäure; Arsen-Luteowolframsäure, $3R_2O . As_2O_5 . 18WO_3 + aq.$, wird durch Alkalicarbonat ge-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3064—3065; 32, 3065. — [2]) Compt. rend. 131, 184—187; Bull. soc. chim. Paris [3] 23, 675—677. — [3]) Ibid. [3] 21, 945—948. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 156—169. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1223—1224. — [6]) Ann. chim. phys. [7] 19, 92—144. — [7]) Chem. News 80, 293—294. — [8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 285—296.

spalten wie Phosphorluteowolframsäure und Phosphorluteomolybdänsäure.

Wolframdiphosphid, WP_2, erhielt Ed. Defacqz[1]) bei der Einwirkung von trockenem, gasförmigem Phosphorwasserstoff bei 450° auf Wolframhexachlorid als schwarze krystallinische Substanz, welche sich schon in der Kälte an der Luft oxydirt, mit Kupfer sich bei 1200° zu Kupferphosphid und Wolfram umsetzt, mit Eisen aber ein Eisenwolframdoppelphosphid bildet und mit Schwefelwasserstoff bei 500° in das Disulfid übergeht.

Analytische Methoden zur Bestimmung des Wolframs in Erzen, Rückständen, Stahlsorten und anderen Producten liegen von H. Bornträger[2]), Fred Ibbotson und Harry Brearley[3]), Friedr. Bullnheimer[4]), Max Ruegenberg und Edgar F. Smith[5]), sowie von A. G. Mac Kenna[6]) vor.

Uran. Krystallisirtes Uranooxyd, UO_2, erhielt J. Aloy[7]) durch Erhitzen von Uranihydrat im Wasserstoffstrome in Form orthorhombischer Tafeln, die sich erst nach längerem Erhitzen auf Rothgluth an der Luft oxydiren und von Salz- und Schwefelsäure nicht gelöst werden. Uranihydrat entsteht, wenn man eine ätherische oder alkoholische Lösung von Uranylacetat dem Sonnenlicht aussetzt, als ein violetter Niederschlag, der sich in Säuren unter Bildung von Urano- und Uranisalz löst, weshalb dieses Hydrat als ein Uranosouranihydroxyd anzusprechen ist; beim Liegen an der Luft verwandelt es sich leicht in krystallinisches Uranihydrat, $UO_3 . H_2O$.

Die Uranylsalzlösungen, welche stark sauer reagiren und aus Carbonaten Kohlensäure frei machen, scheiden nach Volkmar Kohlschütter[8]), insbesondere beim Kochen, mit Wasser Uransäure aus, auch ohne Einwirkung des Lichtes; daraus folgert Verfasser, dafs Uranylsalze Verbindungen von zwei Säuren sind, wofür auch das Verhalten der Uransäure zu Schwefeldioxyd und Sulfiten spricht. Aus dieser Ansicht würde nach H. Ley's[9]) Entgegnung folgen, dafs der Complex UO_2 nicht als selbständiges Ion fungiren kann, was aber nach den von H. Ley und Dittrich ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen thatsächlich der Fall ist.

Das Verhalten des Uranylacetats und einiger seiner Doppelsalze zu Wasser betrifft eine Arbeit von Josef Zehenter[10]).

Mit Hydroperoxyd liefert Uranylfluoridfluornatrium, ($UO_2F_2 . NaF$) bei 60 bis 70° einen gelben, körnigen Niederschlag von

---

[1]) Compt. rend. **130**, 915—917. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **39**, 361—362. — [3]) Chem. News **80**, 294—295; **81**, 13—15; **82**, 209—210. — [4]) Chem.-Ztg. **24**, 870—871. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 772—773. — [6]) Chem. News **82**, 67—68. — [7]) Bull. soc. chim. Paris [3] **23**, 368—370. — [8]) Liebig's Ann. **311**, 1—25. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2658—2661. — [10]) Monatsh. f. Chem. **21**, 235—255.

Ueberuransäure-Fluornatrium, $UO_4.NaF + 5H_2O$; mit überschüssigem Hydroperoxyd und $UO_2F_2.3KF$ entsteht dagegen ein gelbes Pulver der Formel $3(UO_4.KF) + UO_2F_2.KF + 4H_2O$, fluorüberuransaures Kalium [S. Lordkipanidse [1])].

Radium. Frau P. Curie [2]) ist es nunmehr gelungen, fast reines Chlorradium (mit einer Spur Baryum) darzustellen. Die an sehr radiumreichem Chlorbaryum vorgenommene Atomgewichtsbestimmung ergab die Werthe 174,1 und 173,6, so dafs also das Atomgewicht des Radiums höher als 174 ist. Eug. Demarçay [3]) untersuchte solches radiumhaltige Baryum spectroskopisch und fand die drei neuen Banden λ 4627,5, 4455,2 bis 4453,4 und 3814,8; die früher beobachtete Linie λ 4364,2 scheint dem Platin anzugehören; λ 4600,3 ist unsicher.

A. Debierne [4]) hat aus Pechblende neben Radium und Polonium das neue, ebenfalls radioactive Element Actinium abgeschieden, welches dem Thor nahe verwandt ist. Radioactive Baryumsalze [5]) lassen sich durch Krystallisation in einen activen und einen nicht activen Theil trennen. Actiniumhaltiges Baryum zeigt nicht das Radiumspectrum und seine Activität nimmt mit der Zeit ab, während die des radiumhaltigen Baryumchlorids zuerst steigt und allmählich constant wird.

Radioactive Baryumsalze hat auch Giesel [6]) aus Rückständen der Uransalzfabrikation gewonnen. O. Behrendsen [7]) beobachtete, dafs Radiumpräparate, ebenso wie Poloniumpräparate, bei tiefer Temperatur eine geringere Entladungsfähigkeit besitzen, und bestätigt auch Giesel's Beobachtung, dafs Poloniumpräparate bei längerer Aufbewahrung an entladender Wirkung verlieren.

Wenn Uranylchlorid mit Chlorbaryum und Schwefelsäure versetzt wird, so entsteht ein stark activer Niederschlag, während nach Henri Becquerel [8]) die uranhaltige Lösung weniger activ ist; nach 12 maliger Wiederholung dieser Operation war eine wesentliche Abnahme der Activität des Uransalzes nicht mehr mit Sicherheit zu constatiren, weshalb die Activität bezw. Nichtactivität des reinen Urans noch nicht einwandfrei festgestellt werden konnte. Aluminium ist für die Strahlen des nicht gereinigten Productes durchlässiger als Glas, jedoch wenig für die Strahlen der gereinigten Producte.

William Crookes [9]) fand, dafs Baryt und Witherit keine Radioactivität zeigen; nur Uranmineralien besitzen eine solche. Behandelt man Urannitrat mit Wasser und Aether, so bleibt der

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 283—287. — [2]) Compt. rend. 131, 382—384; 127, 1215—1217. — [3]) Ibid. 127, 1218; 131, 258—259. — [4]) Ibid. 130, 906—908. — [5]) Ibid. 131, 333—335. — [6]) Wiedem. Ann. 69, 91. — [7]) Ibid. [4] 2, 335—337. — [8]) Compt. rend. 131, 137—138. — [9]) Proc. Roy. Soc. London 66, 409—423.

Aether inactiv, während die wässerige Lösung activ wird. Bei der fractionirten Krystallisation von Urannitrat aus Wasser sind die ersten Antheile inactiv, die letzten am stärksten activ. Fällt man actives Urannitrat mit Ammoniak, so geht der active Bestandtheil in den Niederschlag von Ammoniumuranat, bei dessen Lösung in Ammoncarbonat ein geringer brauner, sehr activer Rückstand hinterbleibt. Daraus folgert Crookes, dafs die Radioactivität von einem dem Uran beigemengten Körper herrührt, den er als „UrX" bezeichnet.

Familie VII, Hauptgruppe: F, Cl, Br, J.

Die specifischen Gewichte von flüssigem Jod, Chlor, Fluor, Sauerstoff und Stickstoff bei ihrem Siedepunkt und unter gewöhnlichem Druck bestimmten Julien Drugmann und William Ramsay [1]) und sie berechnen daraus die resp. specifischen Volumina und Molekularvolumina dieser Elemente, sowie diese Constanten für Phosphor und Schwefel.

Elemente	Dichten	Spec. Vol.	Molekular-Vol.
N	$D^{-195,5} = 0,7914$	1,390	39,04
P	—	0,6734	41,82
O	$D^{-182,6} = 1,1321$	0,8838	28,28
S	—	0,6757	43,20
F	$D^{-187} =$ ca. 1,108	0,9025	34,30
Cl	$D^{-33,6} = 1,5071$	0,6635	47,04
Br	—	0,3392	54,26
J	$D^{+184,5} = 3,706$	0,2698	68,46

Fluor. Nach Untersuchungen von Henri Moissan [2]) greift Flufssäure, auch in völlig trockenem Zustande, Glas an; seine Beobachtung, dafs elektrolytisch dargestelltes flüssiges Fluor bei niedrigen Temperaturen (—187°) Glas nicht angreift, wohl aber bei höheren, veranlafste Verfasser zur Ansicht, dafs völlig reines Fluor auch in der Wärme Glas nicht angreift, und in der That wurden mit Fluor gefüllte Glaskugeln, welche in flüssiger Luft abgekühlt wurden, selbst nach wochenlangem Stehen nicht angegriffen und auch bei 100° wurde nach zwei Stunden Glas noch nicht geätzt; sobald aber nur eine Spur Wasser oder organische Substanz zugegen war, bildete sich Flufssäure und Glas wurde angegriffen. Reines Fluor läfst sich Tage lang über Quecksilber aufbewahren, da sich an der Quecksilberoberfläche eine schützende Schicht von Fluorquecksilber bildet. — Die von H. Moissan [3])

[1]) Journ. Chem. Soc. London 77, 1228—1233. — [2]) Compt. rend. 129, 799—804; Bull. soc. chim. Paris [3] 23, 261—269. — [3]) Compt. rend. 130, 544—548; Bull. soc. chim. Paris [3] 23, 269—272.

ausgeführten genauen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Fluorwasserstoffs dem Volumen nach ergaben übereinstimmend nach drei verschiedenen Methoden das gleiche Resultat, dafs 2 Vol. Flufssäure aus 1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Fluor bestehen.

Theoretisch sehr interessant ist das farb- und geruchlose und nicht brennbare Gas, welches H. Moissan und P. Lebeau [1]) durch Einwirkung von Fluor auf Schwefel darstellten; es entstehen bei diesem Processe zwei gasförmige Verbindungen, von denen die eine von Kalilauge absorbirt wird, während die andere nur mit Natriumdämpfen reagirt. Dieses letztere Gas, dessen Zusammensetzung nach verschiedenen Methoden übereinstimmend auf die Formel SF_6 führte, erstarrt bei —55° zu einer weifsen Krystallmasse und ist ausgezeichnet durch seine, dem Stickstoff ähnliche, geringe Reactionsfähigkeit, ein Verhalten, welches bei zwei so reactionsfähigen Elementen wie Schwefel und Fluor ein berechtigtes Erstaunen hervorrufen mufs. Durch seine Existenz ist somit die Sechswerthigkeit des Schwefels einwandfrei nachgewiesen. Es ist, wie Berthelot [2]) nachwies, ebenso beständig wie Bor- und Siliciumfluorid und wird von Brom, saurem Kupferchlorür und Thiophen in nicht nennbarer Menge absorbirt.

H. Moissan und P. Lebeau [3]) stellten aufserdem noch Thionylfluorid (SOF_2) durch Erhitzen von Arsentrifluorid mit Thionylchlorid ($SOCl_2$) durch 30 Minuten langes Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohre her; das dabei sich bildende farblose, unangenehm riechende Gas (wie $COCl_2$) kann über Quecksilber aufgefangen werden. —

Die Fluoride der zweiwerthigen Metalle Eisen, Nickel, Kobalt und Zink bilden mit Ferri- oder Aluminiumfluorid, gleichgültig in welchem Verhältnisse gemischt, Doppelsalze, welche stets der allgemeinen Formel $MeF_3 . MeF_2 . 7 H_2O$ entsprechen; eine Ausnahme bildet das Aluminiumkupferdoppelsalz (R. F. Weinland und O. Köppen [4]). P. Melikoff und S. Lordkipanidze [5]) stellten die Kalium- und Ammoniumsalze der Fluorperborsäure her.

Chlor. Die von A. Lange [6]) am flüssigen Chlor zwischen —50° und +100° vorgenommene Bestimmung der Dichte (von 5 zu 5°), der Volumänderung und des mittleren Ausdehnungscoëfficienten ergab Werthe, welche mit den von Knietsch [7]) ermittelten gut übereinstimmen. Auch die Compressionscoëfficienten wurden ziffernmäfsig festgestellt.

---

[1]) Compt, rend. 130, 865—871, 884—888. — [2]) Ann. Chim. Phys. [7] 21, 205. — [3]) Compt. rend. 130, 1436—1442. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 266—276. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3510— 3512; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 77—82. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 683—686. — [7]) Lieb. Ann. 259, 100.

A. Sieberts[1]) bestätigt die von F. Förster[2]) gemachte Angabe, nach welcher bei der Elektrolyse von Chloralkalien die Ausbeute an Hypochlorit mit der Stromdichte wächst, und erklärt die entgegengesetzten Ergebnisse von Schoop[3]) für unrichtig; die hohe Bleichwirkung von elektrolytisch dargestellten Bleichlaugen führt Verfasser auf den hohen Gehalt an freier unterchloriger Säure zurück, der insbesondere beim Calciumsalz sehr grofs ist.

Bei der Elektrolyse von alkalischer oder neutraler Kaliumchloridlösung bei Anwesenheit von etwas Dichromat beobachtete A. Brochet[4]), dafs nach längerer Zeit der Hypochloritgehalt constant wird, die Chloratbildung aber sich steigert; in neutraler Lösung wird ein Hypochloritgehalt von 7,3 chlorometrischen Graden erreicht, während man in Lösungen, welche 1 Proc. freies Alkali enthalten, nur bis zu 1° gelangt. Bei höherer Alkalinität entspricht die Chloratausbeute fast der gesammten Chlorentladung. Bei der Elektrolyse von concentrirten Hypochloritlösungen[5]) findet an der Kathode zunächst eine Reduction statt, welche lange constant bleibt und erst später auf einen kleinen Werth sinkt, um wieder constant zu bleiben; umgekehrt ist die Oxydation (Bildung von Hypochlorit und Chlorid) anfangs klein und steigt später auf einen constanten Werth. Eine Zunahme des activen Chlors findet erst statt, nachdem die Concentration des Hypochlorits auf einen bestimmten Werth gesunken ist, weshalb auch der Zusatz von Dichromat zu keiner direct concentrirten Lösung von Hypochlorit führt, überhaupt sind Concentration und Alkalität ohne merklichen Einflufs hierauf.

Obwohl das Kaliumchlorat eine endothermische Verbindung ist, so zersetzt es sich doch bei allmählich gesteigerter Temperatur ohne Explosion; nach Berthelot's[6]) Untersuchungen erfolgt jedoch eine solche, wenn das Chlorat in ein Gefäfs gebracht wird, welches über den Zersetzungspunkt des Chlorats erhitzt ist, besonders aber dann, wenn gleichzeitig Kohlenwasserstoffe zugegen sind.

William H. Sodeau[7]) hat seine Untersuchungen über die Zersetzung der Chlorate, hier speciell des Bleichlorats, fortgesetzt; dabei laufen drei Processe neben einander her, welche sich folgendermafsen formuliren lassen:

$$\text{I.}\quad Pb(ClO_3)_2 = PbCl_2 + 3\,O_2,$$
$$\text{II.}\quad Pb(ClO_3)_2 = PbO_2 + Cl_2 + 2\,O_2,$$
$$\text{III.}\quad PbO_2 + Cl_2 = PbCl_2 + O_2.$$

Wie Oechsner de Coninck[8]) beobachtete, scheint beim Filtriren von einigen Metallchloridlösungen durch Thierkohle eine

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 364—370. — [2]) Chem. Ind. 22, 501—506, 534—538. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, 209—227. — [4]) Compt. rend. 130, 134—137, 718—721. — [5]) Ibid. 131, 340—343. — [6]) Ibid. 129, 926—929; Ann. chim. phys. [7] 20, 11—15. — [7]) Journ. Chem. Soc. London 77, 137—150, 717—725; Proc. Chem. Soc. 16, 88—89. — [8]) Compt. rend. 130, 1551—1552, 1627—1628.

Art Zersetzung stattzufinden, denn beim Filtriren einer wässerigen verdünnten Goldchloridlösung findet rasch vollständige Absorption des Goldes statt, während sich im Filtrate Chlor befindet; ähnlich wie Thierkohle, allerdings langsamer, wirken Koke und Sägemehl; analog verhält sich auch Platin- und dem Lichte ausgesetztes Eisenchlorid, während Nickel-, Kobalt-, Ferro-, Mangan-, Zink-, Cadmium-, Kupfer- nnd Magnesiumchlorid nicht verändert werden; dagegen wird frisch bereitete Sublimatlösung zwar rasch, aber nicht vollständig absorbirt, Zinnchlorid jedoch unter Bildung von Oxychlorid allmählich völlig zurückgehalten.

D. Vorländer und R. v. Schilling[1]) stellen wasserfreie Ueberchlorsäure durch Destillation des wasserhaltigen Productes unter vermindertem Drucke bei 130° bis schliefslich 190° her. Die durch Rectification auf dem Wasserbade gereinigte Säure erstarrt nicht in fester Kohlensäure oder Aether und zersetzt sich langsam beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung; an der Luft bildet sich das Monohydrat und beim Aufgiefsen auf Phosphorpentoxyd findet eine äufserst heftige Explosion statt.

Arthur Michael und Wallace T. Conn[2]) stellten Chlorheptoxyd dar, indem sie in einer Kältemischung Ueberchlorsäure mit Phosphorpentoxyd eine Stunde stehen liefsen und dann bei 85° das Chlorheptoxyd als farbloses, sehr flüchtiges Oel abdestillirten; es wird beim Stehen grün und explodirt durch Schlag oder einfache Berührung mit grofser Heftigkeit unter Flammenerscheinung; mit Jod bildet es anscheinend Jodheptoxyd.

Zur Bestimmung des Chlorid-, Chlorat- und Perchloratgehaltes im Salpeter empfehlen N. Blattner und J. Blasseur[3]) die Titration des Chlorids mit $^1/_{10}$-n-Silbernitrat in einer Probe, in einer anderen Probe wird mit schwefliger Säure das Chlorat zn Chlorid reducirt und nach Verjagen des Schwefeldioxyds und Neutralisation mit Calciumcarbonat Chlorid- + Chloratchlor titrirt. Das Perchlorat, welches von schwefliger Säure nicht reducirt wird, bestimmen die Verfasser nach ihrer jetzt etwas vereinfachten[4]), bereits früher publicirten Methode.

Eine Bestimmung des Chlorats neben Hypochlorit durch Jodkalium und concentrirte Salzsäure ist wegen der Zersetzung des Jodwasserstoffs nicht ausführbar, wohl aber, nach Hugo Ditz und Heinr. Knöpfelmacher[5]), mit Bromkalium-Salzsäure.

C. Wolowski[6]) titrirt Chlor im Chlorkalk mit Jodkalium und Schwefelsäure unter Verwendung von Chloroform als Indicator.

Brom. Die von E. P. Perman und G. A. S. Atkinson[7])

---

[1]) Lieb. Ann. 310, 369—380. — [2]) Am. Chem. Journ. 23, 444—446. — [3]) Chem.-Ztg. 24, 793. — [4]) Ibid. 22, 589; 24, 767. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1195—1198. — [6]) Zeitschr. f. anal. Chem. 38. 711—713. — [7]) Proc. Roy. Soc. London 66, 10—19; Zeitschr. f. phys Chem. 33, 215—222, 577—578.

nach der Dumas'schen Methode durchgeführten Dampfdichtebestimmungen des Broms ergaben bei 650° = 160 (O = 32) bei 1050° = 148,6, und bei 1040° nahm die Dichte mit fallendem Drucke von 76 (bei 755 mm) auf 71,8 (bei 47,3 mm) ab; es findet demnach oberhalb 900° eine geringe Dissociation statt. Diese Werthe stimmen mit den von Langer und V. Meyer ermittelten gut überein.

Das Spectrum des Broms wurde im Plücker'schen Rohre von J. M. Eder und E. Valenta [1]) untersucht.

Zur Darstellung reiner arsenfreier Bromwasserstoffsäure empfiehlt A. Scott [2]), nicht den stets arsenhaltigen rothen Phosphor, sondern schweflige Säure zu verwenden und den Bromwasserstoff von der gebildeten Schwefelsäure abzudestilliren.

Jod. Bei der Einwirkung von Jodnatrium auf Natriumperjodat in der Kälte erhielt E. Péchard [3]) eine Ausscheidung von Jod und Bildung von Natriumjodat und Dinatriumtrihydrojodat, $Na_2H_3JO_6$, gemäfs der Gleichung:

$$3\,NaJO_4 + 2\,NaJ + 3\,H_2O = NaJO_3 + 2\,JO_6Na_2H_3 + 2\,J.$$

Findet diese Reaction, vor Kohlensäure geschützt, beim längeren Stehen an der Luft statt, dann verschwindet die alkalische Reaction des $Na_2H_3JO_6$ allmählich, da Jod langsam auf dieses Jodat einwirkt:

$$2\,JO_6Na_2H_3 + 2\,J = 3\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium entsteht zunächst Kaliumperjodat, welches aber mit überschüssigem Jodkalium im Sinne der ersten Gleichung unter Ausscheidung von Jod reagirt. Schwach angesäuertes Hydroperoxyd macht aus Jodkalium Jod frei, wobei unter Auftreten einer alkalischen Reaction langsam Sauerstoff entwickelt wird; an der Luft verschwindet die alkalische Reaction wieder und zugleich auch das Jod. — Beim Ueberleiten von Schwefeldioxyd über trockenes Jodkalium bildet sich bei — 20° eine Verbindung, welcher bei 0° die Formel SO_2KJ zukommt; analog reagiren Natrium-, Ammonium-, Baryum- und Silberjodid (Péchard [4]).

Jodkalium- und Jodammoniumcarnallite, nämlich $KJ.MgJ_2 + 6\,H_2O$ und $NH_4J.MgJ_2 + 6\,H_2O$ hat A. de Schulten [5]) dargestellt.

Nach R. L. Taylor [6]) bilden sich die Alkalihypojodide aus

---

[1]) Denkschr. d. math. naturwiss. Classe d. Akad. Wien. 99, 1—8. — [2]) Proc. Chem. Soc. 16, 69; Journ. Chem. Soc. London 77, 648—651. — [3]) Compt. rend. 130, 1705—1708. — [4]) Ibid. 130, 1188—1190. — [5]) Bull. soc. chim. Paris [3] 23, 158—159; Journ. Chem. Soc. London 77, 725—729. — [6]) Proc. Chem. Soc. 16, 70.

Alkalilauge und Jodlösung sehr rasch und zersetzen sich ebenso rasch wieder, wenn die Verdünnung nicht grofs genug ist; augenblicklich werden sie von Bicarbonaten zersetzt.

Fluorirte Jodate und Perjodate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums wurden von R. F. Weinland und O. Köppen[1]) dargestellt. Neutrales Di- und Trikaliumjodat liefert mit Fluorwasserstoff ein fluorirtes neutrales Jodat, JO_2F_2K, wogegen Cäsium- und Rubidiumjodat ein Dijodat geben, in welchem 2 O durch 4 F ersetzt sind; es war unmöglich, fluorirte Trijodate zu gewinnen. Cäsiumperjodat verhält sich gegen Flufssäure anders als Kaliumperjodat, indem sich $CsJO_4 . HF$ bildet, während Kaliumperjodat aus Flufssäure sich unverändert abscheidet. Im Verlaufe ihrer weiteren Untersuchungen stellten Verfasser ein Cäsium- und Rubidiumtetrafluordijodat, $JO_2F_2Cs(Rb) . JO_2F_2H . 2 H_2O$, und ein fluorirtes Cäsiumperjodat, $2 JO_4Cs . 3 HF . H_2O$ dar.

Im Morphiumsulfat erkannte C. Reichard[2]) ein Reagens auf Jodsäure neben Chlor-, Brom-, Perchlor- und Perjodsäure; es werden nämlich nur Jodate nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure unter Jodausscheidung damit zersetzt.

R. Auzenat[3]) hat eine colorimetrische Bestimmungsmethode der Jodsäure im Natronsalpeter ausgearbeitet.

Eine Bestimmungsmethode der Hypojodite und Jodate, welche sich auf der Oxydation des Natriumarsenits durch Hypojodite, nicht aber durch Jodate gründet, wurde von R. J. P. Orton und W. L. Blackmann[4]) vorgeschlagen.

Eine neue Trennungsmethode von Chlor und Jod ist von L. Vanino und O. Hauser[5]) empfohlen worden; sie beruht auf ihrer Beobachtung[6]), dafs Chlorsilber allein, nicht aber auch Jodsilber, durch Formaldehyd reducirt wird.

Familie VII, Nebengruppe: Mn.

Leonh. Wacker[7]) constatirte, dafs man Mangandioxydhydrat erhalten kann, indem man Chlor in eine salzsaure Lösung von Manganchlorür einleitet und die Flüssigkeit in viel warmes Wasser giefst.

Bei der Einwirkung von Fluor auf Mangan, Manganchlorid oder am besten auf Manganjodid bildet sich nach Henri Moissan[8]) das Manganfluorid MnF_3, welches beim Erhitzen sich in Fluorür und freies Fluor spaltet und manche Reactionen wie freies Fluor giebt.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg Chem. 22, 256—265. — [2]) Chem.-Ztg. 24, 644—645. — [3]) Mon. scient. [4] 14, I, 72. — [4]) Proc. Chem. Soc. 16, 103—104; Journ. Chem. Soc. 77, 830—835. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3615—3617. — [6]) Ibid. 31, 3116. — [7]) Chem.-Ztg. 24, 285. — [8]) Compt. rend. 130, 622—627.

Moissan und Venturi[1]) haben das krystallisirte Manganfluorür durch Zusammenschmelzen von Fluorür mit Chlorür, in welchem es etwas löslich ist, gewonnen; durch Waschen mit Wasser und Essigsäure wird es von Chlorür befreit. Das wasserfreie Salz MnF_2, welches in rosenrothen Prismen krystallisirt, ist unlöslich in Wasser und absorbirt sehr leicht Fluor unter Bildung von Trifluorid, MnF_3, wird leicht von Metallen und Metalloiden reducirt, mit Sauerstoff bei 400° oxydirt und bei 1000° entsteht daraus Mn_3O_4; bei längerem Kochen mit Wasser bildet es Manganoxyfluorür, mit Schwefelwasserstoff bei 1200 bis 1300° grünes krystallisirtes Schwefelmangan; in flüssigem Ammoniak sehr wenig löslich, addirt es solches unter Bildung von $3MnF_2 . 2NH_3$, welche Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak abspaltet. Es ist leicht löslich in concentrirter Salz- und Salpetersäure und wird beim Kochen mit Aetzalkalien zersetzt zu Manganoxyd und Alkalifluorid, während es beim Schmelzen mit Aetzkali, Salpeter oder Kaliumchlorat in das Manganat übergeführt wird.

Vom Manganjodür stellte P. Kusnezow[2]) drei verschiedene Hydrate dar, nämlich $MnJ_2 . 4H_2O$, $MnJ_2 . 6H_2O$ und $MnJ_2 . 9H_2O$.

Cubisches Manganselenür, MnSe, erhielt Fonzes-Diacon[3]) durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf schwach salzsaure Manganacetatlösung und Schmelzen des Niederschlages bei hoher Temperatur, ferner durch Reduction von Manganseleniat mit Kohle im elektrischen Ofen; bei der Einwirkung von Selenwasserstoff auf rothglühendes Manganchlorür wurde prismatisches Manganchlorür, MnSe, erhalten. Durch Reduction von Manganseleniat mit Wasserstoff entsteht Manganoxyselenid.

Die von Brandes bei dem α-Hydrat des Manganchlorürs, $MnCl_2 . 4H_2O$, beobachtete plötzliche Aenderung der Löslichkeit bei 60° ist nach den Untersuchungen von H. M. Dawson und P. Williams[4]) auf die Bildung des Hydrates $MnCl_2 . 2H_2O$ zurückzuführen; unterhalb des Umwandlungspunktes (57,85°) ist $MnCl_2 . 4H_2O$, oberhalb desselben aber $MnCl_2 . 2H_2O$ die beständigere Verbindung.

Wie J. und H. S. Pattinson[5]) nachwiesen, wird bei der Bestimmung des Mangans als Sulfid nach Fresenius Baryum, Kobalt, Eisen, Kalk, Magnesia und Kieselsäure mitgerissen, während im Filtrate stets noch Mangan vorhanden ist.

Zur Darstellung von reiner alkalifreier Uebermangansäure durch Elektrolyse des Kaliumpermanganates unter Zuhülfenahme eines Diaphragmas haben H. N. Morse und J. C. Olsen[6]) eine

[1]) Compt. rend. 130, 1131—1133. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 290—297. — [3]) Compt. rend. 130, 1025—1026; Bull. soc. chim. [3] 23, 503—505. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 59—68. — [5]) Chem. News 81, 193. — [6]) Amer. Chem. Journ. 23, 431—443.

Methode ausgearbeitet, welche gestattet, auf einfache Weise grofse Mengen dieser Säure herzustellen.

Die bekannte Erscheinung, dafs beim Durchleiten von Wasserstoff oder Kohlenoxyd durch eine angesäuerte Kaliumpermanganatlösung Sauerstoffentwickelung stattfindet [1]), hat man auf die Einwirkung des gebildeten Peroxyds auf überschüssige Uebermangansäure zurückgeführt, indem eine Polymerisation des Peroxyds auf Kosten der Uebermangansäure angenommen wurde. Nach den Untersuchungen von H. N. Morse und H. G. Byers [2]) findet eine solche Sauerstoffentwickelung bei Anwendung einer neutralen Permanganatlösung nicht statt, sie tritt aber beim Ansäuern auf. Ist nun die Ursache der Sauerstoffentwickelung wirklich auf die Polymerisation des Peroxydes zurückzuführen, so mufs die Sauerstoffentwickelung mit fortschreitender Polymerisation allmählich langsamer werden; die Verfasser konnten dies auch experimentell beweisen. Aus demselben Grunde mufsten die in der gleichen Zeit durch constante Gasmengen (H oder CO) entwickelten Sauerstoffmengen mit der Concentration wachsen, was Verfasser ebenfalls experimentell bestätigten.

Zwei neue Methoden zur Bestimmung der Uebermangansäure und der Mangansalze neben einander mittelst arseniger Säure wurden von C. Reichard [3]) vorgeschlagen. Bei der einen Methode werden die Mangansalze durch Natronlauge gefällt und in der gleichen Flüssigkeit Uebermangansäure durch arsenige Säure titrirt, der Niederschlag gewogen und davon der für Uebermangansäure bestimmte Werth abgezogen (= Mangansalz). Beim zweiten Verfahren, wo überschüssiges Permanganat bei Abwesenheit von Eisen- und Chromoxyd in neutraler Lösung vorhanden sein mufs, wird zunächst die Gesammtmenge des Permanganats für sich bestimmt und in einer anderen Probe nach Erwärmen auf 80° das noch übrigbleibende Permanganat; die Differenz giebt wieder den Mangansalzgehalt an.

Die von Schneider beobachtete Erscheinung, dafs eine salpetersaure Mangansalzlösung durch Wismuthperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Uebermangansäure übergeführt wird, bestätigt André Mignot [4]), und er giebt eine Methode zur Darstellung des Wismuthtetroxyds an.

Familie VIII: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd: Os, Ir, Pt.

Eisen. Das Atomgewicht des Eisens, welches bisher mit 56,0 angegeben wurde (O = 16), haben Theodore William

---

[1]) Vergl. Jahrb. 6, 102; 7, 71. — [2]) Amer. Chem Journ. 23, 313—322. — [3]) Chem.-Ztg. 23, 867—868. — [4]) Ann. chim. anal. appl. 5, 172—177.

Richards und Gregory Paul Baxter [1]) einer Revision unterzogen; sie finden bei Verwendung von Eisenoxyd und Reduction mit Wasserstoff im Mittel 55,900, beim Verglühen (900°) von Ferrinitrat 55,883, also Werthe, die beträchtlich niedriger als das alte Atomgewicht sind.

Hanns v. Jüptner [2]) hat versucht, das Molekulargewicht des im Eisen gelösten Kohlenstoffs zu berechnen, wobei er sich auf die Versuche von Roberts-Austen über die Schmelzpunkte von kohlenstoffhaltigem Eisen stützt. Verfasser nimmt ein Molekulargewicht des gelösten Kohlenstoffs von 24 an; da jedoch bei höherem Kohlenstoffgehalte die Schmelzpunktserniedrigung nicht mehr der Concentration proportional ist, glaubt er, dafs das Molekulargewicht bei wachsendem Kohlenstoffgehalte zunimmt. Es folgen dann Berechnungen über das Molekulargewicht des im Martensit und Austenit enthaltenden Kohlenstoffs, wobei Verfasser im Austenit den freien Kohlenstoff und das freie Eisen in Form von Ionen annimmt.

Die von Osmond und Roberts-Austen aufgestellte Theorie der Eisenkohlenstofflegirungen wird von E. Heyn [3]) eingehend besprochen.

Vom gleichen Verfasser [4]) liegt eine Arbeit über das Verhalten des Flufseisens gegenüber dem Wasserstoff bei höheren Temperaturen und die beim Abschrecken erzeugte Sprödigkeit des Eisens vor.

Nach Untersuchungen von Hugo Bornträger [5]) löst Salzsäure selbst stark geglühtes Eisenoxyd bei Anwesenheit von Mangansuperoxyd spielend leicht auf, und es lösen sich deshalb auch manganhaltige Eisenerze leichter als manganfreie.

Zur Darstellung von colloidalem Eisenoxyd giebt Willy Wobbe [6]) ein Verfahren an; Eisenchloridlösung wird unter beständigem Rühren mit 10proc. Ammoniak in kleinen Portionen versetzt, so zwar, dafs erst dann wieder Ammoniak zugegeben wird, wenn das ausgefallene Eisenhydroxyd völlig zu Oxychlorid gelöst ist, worauf die Flüssigkeit sofort der Dialyse unterworfen wird. Das so erhaltene dialysirte Eisenoxyd kann längere Zeit bis zum Sieden erhitzt werden, ohne dafs Zersetzung eintritt.

Da sich die bisherigen Angaben über das Ferrojodid in vieler Hinsicht widersprechen, haben C. Loring Jackson und J. H. Derby [7]) seine Eigenschaften eingehend studirt; das Eisenjodür stellten die Verfasser durch Erhitzen von Eisenpulver mit

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 245—254. — [2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 48, 15—18, 29—31, 86—88. — [3]) Stahl u. Eisen 20, 625—636. — [4]) Ibid. 20, 837—844. — [5]) Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 774. — [6]) Pharm. Centralh. 40, 793—796; Pharm. Ztg. 45, 132—133. — [7]) Amer. Chem. Journ. 24, 15—31.

Joddampf im Kohlensäurestrome her; es ist in dünnen Blättchen dunkelrothbraun durchscheinend, krystallisirt in glasglänzenden einaxigen Krystallen hexagonaler Symmetrie, ist gegen Feuchtigkeit, besonders in Form einer manchmal erhaltenen gelben Modification, sehr empfindlich und wird von Sauerstoff nur bei hohen Temperaturen rasch in Jod und Eisenoxyd zersetzt. Das sich beim Zerfliefsen an der Luft bildende weifsgraue Hydrat wird beim Erhitzen im trockenen Kohlensäurestrom wieder in das dunkle Jodür zurückverwandelt. Aus einer wässerigen Lösung von Eisenjodür krystallisirt das Hydrat $FeJ_2 . 4 H_2O$ aus. Durch Einwirkung reducirender Mittel gelang es, ein Subjodid zu erhalten; mit Isopropylalkohol und Anilin bilden sich Additionsproducte ($FeJ_2 . 6 C_6H_5NH_2$), ähnlich wie mit Ammoniak ($FeJ_2 . 6 NH_3$); diese Verbindung nimmt begierig Brom auf unter Bildung von Ammoniumbromjodobromid, NH_4BrJBr.

K. A. Hofmann[1]) hat seine Untersuchungen über das Nitroprussidnatrium fortgesetzt und hat eine grofse Zahl, theilweise neuer, Körper erhalten, welche nach Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung beschrieben werden.

Fr. Faktor[2]) hat auch bei Eisenoxydulsalzen constatiren können, dafs sie bei Anwesenheit von Chlorammon und Ammoniak mit Thiosulfat in Form von Eisensulfür gefällt werden.

Eine Untersuchung über Polirroth und seine Bewerthung liegt von Anton Munkert[3]) vor.

Da die zur Aufschliefsung und Bestimmung von Eisenoxydul angewendete Methode von Mitscherlich (Erhitzen mit starker Schwefelsäure im Rohre) und das Verfahren mit Flufssäure oft erheblich abweichende Resultate ergeben, haben W. F. Hillebrand und H. N. Stokes[4]) diese Methoden nachgeprüft, und sie finden die Ursache genannter Abweichungen in dem fast in allen Eisenmineralien enthaltenen Schwefel (Pyrite etc.), welcher bei der Mitscherlich'schen Methode durch Ferrisalz zu Schwefelsäure oxydirt und beim nachherigen Titriren mit Permanganat mitbestimmt wird. Die Flufssäuremethode zeigt diesen Mangel nicht.

Kobalt, Nickel. Thomas Bayley[5]) bestätigt, dafs durch Chlor oder Brom und Alkali in der Kälte die Verbindung Co_3O_5 ausfällt, während sich bei 100° eine niedrigere Oxydationsstufe bildet.

Aus der Schmelzpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit von Nickeltartrat schliefst O. F. Tower[6]), dafs diesem Salze die Formel $C_4H_4O_6 \lt {Ni \atop Ni} \gt C_4H_4O_6$ zukommt, und dafs es in die Ionen

[1]) Liebig's Ann. 312, 1—33. — [2]) Pharm. Post 33, 317. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 592—593. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 625—630; Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 326—331. — [5]) Chem. News 82, 179—180. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 501—521.

$\overset{++}{Ni}$ und $\overset{--}{Ni(C_4H_4O_6)}$ dissociirt. Auf ähnliche Weise leitet Verfasser die Formel des Nickelkaliumtartrates $KC_6H_4O_6NiONiO_6H_4C_4K$ bezw. $K_2C_4H_4O_6Ni$ ab. Kobalt giebt ganz analog zusammengesetzte Salze.

Durch Einwirkung von Selendampf oder Selenwasserstoff auf Eisen-, Nickel- und Kobaltverbindungen erhielt Fonzes-Diacon [1]) bei Anwendung verschiedener Versuchsbedingungen die folgenden Selenide: $FeSe$, Fe_2Se_3, Fe_3Se_4, Fe_7Se_8 und $FeSe_2$; $NiSe$, Ni_2Se_3 (oder Ni_3Se_4), $NiSe_2$, Ni_2Se; Co_2Se_3, Co_3Se_4, $CoSe_2$ und Co_2Se.

Kaliumpersulfat fällt aus Kobaltsalzlösungen einen schwarzbraunen Niederschlag, welcher nach dem Auskochen mit Salpetersäure die Formel $Co_3O_4 . 3H_2O$ hat; wird die Reaction bei Gegenwart von Kalilauge vorgenommen, dann bildet sich nach dem Auskochen mit concentrirter Salpetersäure $Co_2O_3 . 3H_2O$ (F. Mawrow [2]).

W. Manchot und J. Herzog [3]) wiesen nach, dafs bei der Oxydation von Kobalto- zu Kobalticyankalium bei raschem Reactionsverlauf die doppelte Menge von Sauerstoff aufgenommen wird, als der Gleichung

$$8KCy + 2CoCy_2 + H_2O + O = 2K_3CoCy_6 + 2KOH$$

entspricht, weil sich Wasserstoffsuperoxyd bildet. Ein ähnliches Verhalten zeigen Chromosalze.

Bei der Oxydation von ammoniakalischen Kobaltlösungen durch den Luftsauerstoff entstehen nach E. Mascetti [4]) bei Anwesenheit von Rhodanammonium schwarzgrüne Oxykobaltiake $Co_2O_2(NH_3)_{10}.(SCN)_4$ und $Co_2O_2(NH_3)_{10}.(SCN)_2(NO_3)_2$.

Durch Einwirkung von Kobalticyankalium auf verschiedene Metallsalzlösungen stellten E. H. Miller und J. A. Mathews [5]) die Kobalticyanide fast aller bekannten Metalle her, in der Absicht, sie für die Analyse verwerthen zu können.

Mit Bezug auf die Arbeiten von A. Werner [6]) theilt Jan v. Zawidzki [7]) mit, dafs er schon 1895 derartige Rhodankobaltiake, dargestellt hatte; das Gleiche behauptet auch A. Miolati [8]).

Beim Versetzen einer ammoniakalischen Kobaltlösung, welche Ammonsalze enthält, mit Arsensäure oder einem löslichen Arseniat entsteht ein voluminöser blauer oder violetter Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird und je nach den Versuchsbedingungen verschieden zusammengesetzt ist. Mit Triammoniumarseniat

---

[1]) Compt rend. 130, 1710—1712; 131, 556—558, 704—705. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 263—268; 25, 196—200. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1742—1748. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 188—190. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 62—69. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 91; dieses Jahrbuch 9, 79. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 422—423. — [8]) Ibid 23, 240—244.

entsteht bei Gegenwart von Ammonsalz ohne freies Ammoniak $(AsO_4)_2Co_3 . 8H_2O$. Alle anderen, von Ducru[1]) dargestellten Kobaltoarseniate haben eine zwischen den beiden Extremen $Co_3(AsO_4)_2 . 3NH_3 . 5H_2O$ und $(AsO_4)_2Co_3 . 8H_2O$ liegende Zusammensetzung von der allgemeinen Formel $(AsO_4)_2Co_3 . xNH_3$ $(8-x)H_2O$. Diese, wie auch die später vom gleichen Verfasser[2]) dargestellten analogen Nickelsalze wirken auf polarisirtes Licht ein.

Den elektrischen Widerstand des elektrolytischen Nickels, sowie seinen mittleren Temperaturcoëfficienten zwischen 0 und 100° hat J. A. Fleming[3]) zu 6935 C.-G.-S. für den Cubikcentimeter bezw. 0,00618 bestimmt.

Wie Berthelot, so erhielten auch Victor Lenher und Hermann A. Loos[4]) aus Lösungen von Nickelcarbonyl in Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol etc. bei längerem Stehen grüne gelatinöse Niederschläge, welche wahrscheinlich ein Gemenge von Nickelcarbonyl und Nickelhydroxyd darstellen.

Wenn Nickel, welches durch Reduction von Oxalat mit Wasserstoff gewonnen wurde, in einem Strome von Arsentrichlorid auf 600° erhitzt wird, entsteht nach Albert Granger und Gaston Didier[5]) das schon von Wöhler aus den Rückständen der Smaltefabrikation gewonnene Nickelarsenid, Ni_3As_2, welches ähnliche Eigenschaften wie Nickelphosphür, Ni_2P, hat.

Methoden zur Bestimmung des Nickels im Nickelstahl liegen von Geo Wm. Sargent[6]), Fred Ibbotson und Harry Brearly[7]) und Rudolf Fieber[8]) vor; aufserdem hat E. D. Campbell[9]) ein Verfahren zur Darstellung von xanthogensaurem Kali für die Nickelbestimmung und R. Grassini[10]) ein solches zur Darstellung von amylxanthogensaurem Natrium zum qualitativen Nachweise von Nickel neben Kobalt publicirt. Thomas Moore[11]) hat eine Methode zur Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von Kobalt neben Nickel ausgearbeitet, welche auf der Fällbarkeit des Kobalt durch Chlor oder Brom in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Zinkoxyd beruht.

Platinmetalle.

Ruthenium. U. Antony und A. Lucchesi[12]) haben ihre Arbeiten über das Ruthenium fortgesetzt; durch Einwirkung von

---

[1]) Compt. rend. 131, 675—678. — [2]) Ibid. 131, 702—704. — [3]) Proc. Royal Soc. London 64, 50—58. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 114—116. — [5]) Compt. rend. 130, 914—915; Bull. soc. chim. Paris [3] 23, 506—507. — [6]) Chem. News 81, 210; Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 102—106. — [7]) Chem. News 81, 193—194. — [8]) Chem.-Ztg. 24, 393—394. — [9]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 307—308. — [10]) L'Orosi 22, 369—372. — [11]) Chem. News 82, 73. — [12]) Gazz. chim. 30, II, 71—76.

Schwefeldioxyd auf Ruthensulfat, $Ru(SO_4)_2$, erhielten sie Rutheno-dithionat, RuS_2O_6, wobei sich intermediär Ruthenisulfit, $Ru_2(SO_3)_3$, bildet. Da Ruthenium in zwei-, drei- und vierwerthigem Zustande auftritt, empfehlen die Verfasser seine Salze als Rutheno-, Rutheni- und Ruthensalze zu benennen.

Rhodium. In diesem Jahre liegen wieder einige Arbeiten über das Rhodium vor. Heinrich Röfsler[1]) hat das Verhalten dieses Metalles in Edelmetalllegirungen eingehend untersucht. Rhodium legirt sich nicht mit Silber und seine Dichte scheint wesentlich niedriger als 12,1 zu sein. Beim Abtreiben von Rhodium mit Blei und Feinsilber schwimmt das Rhodium auf dem Silberkorn und kann nach dem Weglösen des Silbers mit Salpetersäure in Form von schönen sechsseitigen Plättchen oder leiter- und sternförmig zusammengesetzten Kryställchen erhalten werden. Mit Gold legirtes Rhodium ist in Königswasser löslich.

Wie E. Leidié[2]) nachwies, bildet sich beim Erhitzen der Rhodiumalkalidoppelchloride auf 360 bis 440° im Salzsäure- oder Chlorstrome das wasserfreie Sesquichlorid, Rh_2Cl_6, welches in Wasser und Säuren unlöslich ist, dagegen von concentrirter Kalilauge zersetzt wird; in heifser alkalischer Alkalitartratlösung und in concentrirtem Cyankalium ist es löslich. Iridiumsesquichlorid wird auf analoge Weise erhalten und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Rhodiumsesquichlorid. Zur Darstellung von Kaliumrhodicyanid giebt E. Leidié[3]) ein Verfahren an; das hiernach dargestellte Doppelcyanid ist sehr leicht in Wasser löslich, wird von concentrirter Kalilauge und von Salzsäure zersetzt; es ist nach den krystallographischen Untersuchungen von H. Dufet mit den Kaliumdoppelcyaniden von Eisen, Kobalt, Mangan und Chrom isomorph.

Palladium. Eine scharfe mikroskopische Reaction auf Palladium ist von M. E. Pozzi-Escot und H. C. Couquet[4]) aufgefunden worden; wenn nämlich eine Palladiumchloridlösung mit Kaliumnitrit und gleich darauf mit Aetzalkali oder Ammoniak versetzt wird, so entstehen sehr schöne, orthorhombische, gelbe Krystalle von Palladiumkaliumdoppelnitrit.

Von Arthur Rosenheim und Hermann Itzig[5]) wurde eine Reihe complexer Palladiumsalze hergestellt. Das Kaliumpalladiumjodonitrit, $\left[Pd\frac{J_2}{(NO_2)_2}\right]K_2 . 3H_2O$, wird beim Auflösen von Palladiumjodür in concentrirter Kaliumnitritlösung bei Wasserbadtemperatur erhalten; es krystallisirt in purpurrothen, an der Luft rasch verwitternden Prismen. Durch Einwirkung von Oxalsäure auf

[1]) Chem.-Ztg. 24, 733—735. — [2]) Compt. rend. 129, 1249—1251. — [3]) Ibid. 130, 87—90. — [4]) Ibid. 130, 1073. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 28—31.

Kaliumpalladiumnitrit, $[Pd(NO_2)_4]K_2 . 2H_2O$, entsteht Kaliumpalladiumoxalatonitrit, $\left[Pd\begin{smallmatrix}C_2O_4\\(NO_2)_2\end{smallmatrix}\right]K_2$, und durch Krystallisiren der Lösung von Ammoniumpalladiumchlorür, $(NH_4)_2PdCl_4 . H_2O$, in concentrirter neutraler Ammonsulfitlösung entsteht Ammoniumpalladiumtrichlorosulfit, $\left(Pd\begin{smallmatrix}Cl_3\\SO_3\end{smallmatrix}\right)(NH_4)_3 . H_2O$. Diese Salze wurden von A. Sachs krystallographisch untersucht, ebenso die nachfolgend beschriebenen Osmiumsalze.

Osmium. In Gemeinschaft mit Steinhäuser hat A. Rosenheim [1]) die Einwirkung von Sulfiten auf Osmiumsalze untersucht. Natriumbisulfit giebt mit concentrirter Natriumosmiumchloridlösung beim Stehen Krystalle von osmiumdichlorotetraschwefligsaurem Natrium, $[OsCl_2(SO_3)_4]Na_6 . 10H_2O$; das osmiumchlorpentaschwefligsaure Natrium, $[OsCl(SO_3)_5]Na_7 . 6H_2O$, entsteht bei gelinder Wärme aus Natriumosmiumchlorid und Natriumsulfit, analog mit osmischwefligsaurem Natrium bildet sich osmihexaschwefligsaures Natrium, $[Os(SO_3)_6]Na_8 . 3H_2O$, und Kaliumosmiumchlorid liefert mit Kaliumbisulfit tiefbraune Krystalle von $[OsCl_4(SO_3)_4]K_6H_2$, eine Verbindung, welche der Werner'schen Theorie nicht folgt.

Iridium. Eine Methode, in Edelmetalllegirungen das Iridium zu bestimmen, hat W. Mietzschke [2]) ausgearbeitet. Anderweitige Arbeiten über dieses Metall wurden nicht publicirt.

Platin. Beim Erhitzen von Platindrähten bis nahe zum Schmelzpunkte in oxydirenden Gasen verflüchtigt sich nach R. W. Hall [3]) etwas Platin, welches sich als Spiegel absetzt, woraus er auf die Existenz eines in der Hitze flüchtigen Platinoxyds schliefst, welches sich beim Abkühlen zersetzt.

Eine wässerige Lösung von Platintetrachlorid enthält nach der Untersuchung von A. Miolati [4]) die zweibasische Säure H_2PtCl_4O [resp. $H_2PtCl_4(OH)_2$]. Die Lösung verhält sich als Elektrolyt ähnlich wie selenige Säure, d. h. es findet eine Spaltung in H und $HPtCl_4O$ [resp. $HPtCl_4(OH)_2$] statt. Durch Untersuchung einer gröfseren Anzahl von Thallo- und Bleisalzen, sowie durch Titration der wässerigen Lösung mit Laugen und durch die Bestimmung der Leitfähigkeit von alkalischen Lösungen mit wachsendem Basengehalte wird die Existenz dieser zweibasischen Säure bewiesen, welche Miolati und J. Bellucci [5]) als ein Zwischenglied der Reihe

$$PtCl_6H_2—PtCl_5(OH)H_2—PtCl_4(OH)_2H_2—PtCl_3(OH)_3H_2—PtCl_2(OH)_4H_2 —PtCl(OH)_5H_2—Pt(OH)_6H_2$$

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 420—424. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Ztg. 59, 61—63. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 494—501. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 445—465. — [5]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 9, II, 51—57, 97—102, 140—146.

auffassen. Hiervon stellten die Verfasser die Pentachlorplatinsäure, $PtCl_5H.H_2O$, dar. Vom Platintetrabromid stellten sie das Doppelsalz Silberbromplatinat, $PtBr_6Ag_2$, her. Die wässerige Lösung des Platintetrabromids enthält die Tetrabromplatinsäure, $PtBr_4(OH)_2H_2$; von ihr wurden folgende Salze dargestellt:

Silbersalz	$PtBr_4(OH)_2Ag_2$,
Thalliumsalz	$PtBr_4(OH)_2Tl_2$,
Bleisalz	$PtBr_4(OH)_2Pb.OH$,
Quecksilbersalz	$PtBr_4(OH)_2Hg$,
Lithiumsalz	$PtBr_4(OH)_2Li_2$.

Nach einer Besprechung der geschichtlichen Entwickelung der Theorie der Metallammoniakverbindungen giebt S. M. Jörgensen[1]) ein Verfahren an zur Darstellung der Zeise'schen Säure $HCl.Cl.Pt.C_2H_4Cl$, sowie verschiedener anderer Platinammoniakverbindungen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 153—182.

Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

Die Organiker haben im letzten Jahre zwei bedeutendere Verluste gehabt: E. Grimaux, dem aufser zahlreichen synthetischen kleineren Arbeiten auch ein Lehrbuch der organischen Chemie (1872 bis 1878) zu verdanken war, und A. Claus, dessen „Diagonalformel" des Benzols so viel besprochen wurde. Von Claus stammt eine grofse Zahl von Experimentaluntersuchungen, die mannigfaltige Capitel neuen Forschungsgebietes betrafen, insbesondere in der letzten Zeit die Chinolinsubstitutionsproducte. Auch über die meisten theoretischen Neuerungen hat sich Claus vernehmen lassen. Mit ihm dürfte wohl einer der Letzten geschieden sein, die sich consequent den Erfolgen der Stereochemie verschlossen haben.

Die Geschichte unseres Gebietes ist bereichert worden durch G. W. A. Kahlbaum, der eine Anzahl Briefe[1]) des 18jährigen, damals nur mit anorganischen Versuchen beschäftigten Friedrich Wöhler herausgab.

Grimaux und Gerhardt[2]) publicirten: „Charles Gerhardt, sa vie, son œuvre, sa correspondance 1816—1856."

Ferner sei noch darauf hingewiesen, dafs P. Walden[3]) in einem Aufsatze: „Fünfundzwanzig Jahre stereochemischer Forschung (Rückblicke und Ausblicke)" sich bemühte, insbesondere mit gröfserer Genauigkeit die ältesten Andeutungen über stereochemische Betrachtungen und Ansichten zu charakterisiren, wobei unter Anderem der Antheil Sennert's, Gassendi's, van Helmont's, Boyle's, Wenzel's, Dalton's, Wollaston's berück-

---

[1]) Leipzig, J. A. Barth, 1900. — [2]) Paris 1900. — [3]) Naturwissenschaftliche Rundschau 15, Nr. 12—16.

sichtigt wurde. Die äufsere Veranlassung zu obigem Aufsatze Walden's: das 25jährige Doctor-Jubiläum van't Hoff's, rief zugleich die Biographie des eben genannten Begründers der Stereochemie hervor, die E. Cohen [1]) herausgab.

Biographisches über A. W. Hofmann verdanken wir dem Feste der Einweihung des „Hofmann-Hauses" [2]), insbesondere der Eröffnungsrede J. Volhard's. Aus ihr, wie aus den sich so trefflich ergänzenden Festvorträgen A. v. Baeyer's: „Zur Geschichte der Indigo-Synthese" und H. Brunck's: „Die Entwickelungsgeschichte der Indigo-Fabrikation" [3]) wird jeder Chemiker mit steigendem Interesse erkennen, welche gewaltige Arbeit in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts in Wechselwirkung zwischen Theorie und Praxis, zwischen Hochschule und Fabrik geleistet wurde.

Auch im letzten Jahre zeugten neue Auflagen von dem Bedürfnifs heranwachsender junger Kräfte nach bewährten literarischen Hülfsmitteln: es erschienen vermehrt, verbessert die dritte Auflage von F. Krafft's Lehrbuch der organischen Chemie [3]), die vierte Auflage von L. Gattermann: Die Praxis des organischen Chemikers [4]), die sechste Auflage von E. Fischer's: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate [5]), die neunte Auflage des ersten Theiles von Richter-Anschütz's Chemie der Kohlenstoffverbindungen [6]).

Von Specialwerken in deutscher Sprache seien folgende namhaft gemacht:

J. W. Brühl: „Die Pflanzen-Alkaloide." In Gemeinschaft mit Edv. Hjelt und Ossian Aschan [7]).

A. Pictet: Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Constitution, bearbeitet von R. Wolffenstein [8]).

J. Schmidt: Ueber die Erforschung der Constitution und die Versuche zur Synthese wichtiger Pflanzenalkaloide [9]).

O. Cohnheim: Chemie der Eiweifskörper [10]).

J. J. L. van Rijn: Die Glycoside. Chemische Monographie der Pflanzenglycoside nebst systematischer Darstellung der künstlichen Glycoside [11]).

Von englischen Büchern sei hier namhaft gemacht die neue Auflage von W. H. Perkin und F. S. Kipping: Organic.

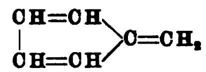
---

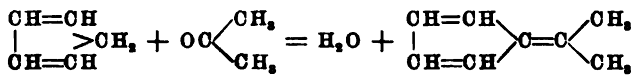
[1]) Leipzig 1899. — [2]) Sonderheft zum Jahrg. 33 der Ber. d. d. chem. Ges. — [3]) Leipzig-Wien 1901. — [4]) Leipzig 1900. — [5]) Würzburg 1900. — [6]) Bonn 1900. — [7]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. — [8]) Berlin 1900. — [9]) Stuttgart, F. Encke. — [10]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn 1900. — [11]) Berlin 1900 (?).

Chemistry[1]) und A. H. Allen: Commercial Organic Analysis, dritte Auflage[2]). Von den vier Bänden enthält der eben herausgekommene zweite Theil des II. Bandes die Kohlenwasserstoffe, Petroleum, Kohlentheerproducte, Asphalt, Phenole und Creosote.

Nomenclatur.

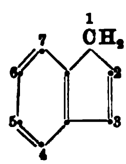
Fulven nennt J. Thiele[3]) ein Isomeres des Benzols (I), dessen Derivate sich durch leuchtende Farbe auszeichnen:

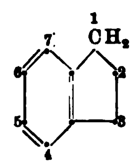
I. 

II. 

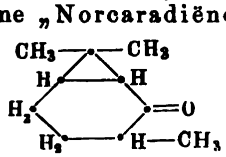
Sie entstehen aus Cyklopentadiën (II) bei der Umsetzung mit Aceton, Acetophenon, Benzophenon unter dem Einflusse von Aetzalkali oder Alkaliäthylat und sind aufserordentlich intensiv orange bis blutroth gefärbt. Auch die Aldehydcondensationsproducte sind stark gefärbt, verharzen aber sehr leicht. Das Phenylfulven bildet dunkelrothe Blättchen. Vermuthlich liefert Formaldehyd das Fulven selbst: ein gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch.

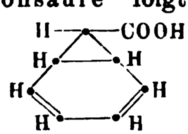
J. Moschner[4]) beziffert Inden (I) und Hydrinden (II) ähnlich wie dies von R. Störmer für die Cumarone vorgeschlagen worden war:

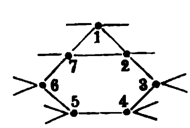
I. 

II. 

Für die folgende Combination des Trimethylens mit dem Cyklohexan (III), wie sie im Caron (I) nach Baeyer's Formel, ferner in der Pseudophenylessigsäure (II) nach Buchner, vorliegt, schlagen W. Braren und E. Buchner[5]) den Namen „Norcaran" vor, woraus für die Pseudophenylessigsäure (II) der Name „Norcaradiëncarbonsäure" folgt:

I. 

II. 

III. 

---

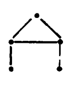
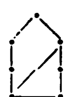
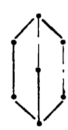
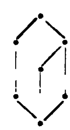
[1]) London 1900. — [2]) London 1900 (Churchell). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 666. — [4]) l. c. 33, 741. — [5]) l. c. 33, 2454.

Das in neuerer Zeit bei den eben erwähnten und anderen Untersuchungen mehrfach hervorgetretene Bedürfnifs nach einer allgemeinen Nomenclatur bicyklischer Gebilde veranlafste A. v. Baeyer[1]), einige Vorschläge zu machen. Die theoretisch möglichen drei Classen werden folgendermafsen charakterisirt:

I. Biscyklane = zwei Ringe ohne gemeinschaftliches Kohlenstoffatom, z. B. Diphenyl.

II. Spirocyklane (spira = Brezel) mit einem gemeinschaftlichen quaternären Kohlenstoffatom.

III. Bicyklische Gebilde, welche zwei oder mehr beiden Ringen gemeinschaftliche Kohlenstoffatome enthalten. Zu diesen gehören unter anderen die Terpen- und Camphen-Gruppe, Inden, Naphtalin u. s. w. Diese enthalten alle zwei tertiäre Kohlenstoffatome, die dreimal, entweder direct oder durch dazwischengelagerte Atome, mit einander verbunden sind. Diese Verbindungen werden „Brücken" genannt und durch die Anzahl der Kohlenstoffatome, aus denen sie bestehen, bezeichnet. Es bedeutet demnach 0 die directe Verbindung, 1 die Zwischenlagerung eines Atomes, 2 zweier Atome. Folglich wird die Constitution jedes dieser Kohlenwasserstoffe durch drei Zahlen ausgedrückt, welche die Anzahl der Brücken-Kohlenstoffatome bezeichnen. Diese drei Zahlen („Charakteristik") sollen, in eine eckige Klammer eingeschlossen, in den Namen eingefügt werden. Das oben formulirte „Norcaran" (III) ist ein „Bicyklo-[0, 1, 4]-heptan".

A.  B.  C.  D. 

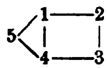
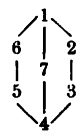
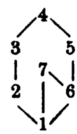
Aufser diesem (A) sind noch drei Bicykloheptane möglich:

B. Bicyklo-[0, 2, 3]-heptan.
C. Bicyklo-[1, 2, 2]-heptan (Norcamphan).
D. Bicyklo-[1, 1, 3]-heptan (Norpinan).

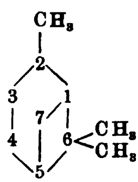
Die Numerirung bicyklischer Systeme kann nicht in allgemeiner Weise befriedigend gelöst werden. A. v. Baeyer schlägt vorläufig Folgendes vor:

Ein tertiäres Kohlenstoffatom erhält die Nummer 1, bei der weiteren Zählung durchläuft man zuerst die längste, dann die mittlere und endlich die kürzeste Brücke unter Ueberspringung des Anfangspunktes:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3771.

Die Nummer des zweiten tertiären Kohlenstoffatoms erhält man, wenn man die gröfste Zahl der Charakteristik um zwei vermehrt. In zweifelhaften Fällen wählt man bei Substitutionsproducten unter den beiden tertiären Kohlenstoffatomen den Anfangspunkt der Numerirung derart aus, dafs der Substituent die kleinstmögliche Zahl, wenn nur eine Substitution stattfindet, und bei zwei Substitutionen die leichtere Gruppe die kleinere Zahl erhält. Beispiel:

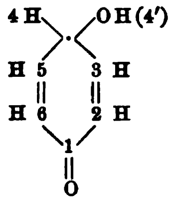
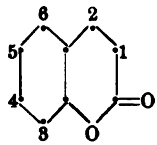
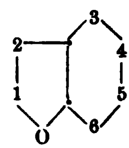


Auch für sauerstoffhaltige Gebilde wurden Nomenclaturvorschläge gemacht. Zunächst war es wieder A. v. Baeyer, der in Gemeinschaft mit V. Villiger[1]) die Nomenclatur der neuerdings aufgeklärten Formen der Superoxyde reorganisirte. Die folgende Tabelle illustrirt am besten das verfolgte Princip:

Formel	Alter Name	Neuer Name
H_2O_2	Wasserstoffsuperoxyd	Hydroperoxyd
$C_6H_5 . CO . O_2H$ . . .	Benzoylwasserstoffsuperoxyd	Benzopersäure
$C_6H_5 . CO . O_2 . CO . C_6H_5$	Benzoylsuperoxyd	Benzoperoxyd
$HO . CO . C_6H_4 . CO . O_2H$	—	Phtalmonopersäure
$HO . CO . C_6H_4 . CO$ $HO . CO . C_6H_4 . CO$ $>O_2$	—	Peroxydphtalsäure
$Cl_3C . CH(OH) . O_2H$ . .	—	Chloralhydroperoxyd
$Cl_3C . CH(OH)$ $Cl_3C . CH(OH)$ $>O_2$ . .	—	Dichloralperoxydhydrat
$[C_6H_5CH(OH)]_2O_2$ . .	Diphenylformalsuperoxydhydrat (Nef)	Dibenzaldiperoxyd
$[HO . CH_2]_2O_2$	Formalsuperoxydhydrat	Diformalperoxydhydrat
$(CH_3)_2C<{O_2 \atop O_2}>C(CH_3)_2$.	Polymeres Acetonsuperoxyd	Diacetondiperoxyd
$[(CH_3)_2C . O_2]_3$	Tricykloacetonsuperoxyd (Wolffenstein)	Triacetontriperoxyd

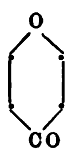
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2479.

Die Bezifferung der Chinole nehmen E. Bamberger und A. Rising[1]) nach dem Schema I, die des Cumarins H. Simonis und G. Wenzel[2]) nach II vor:

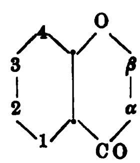
I.  II.  III. 

Für das Cumaron wählte R. Störmer[3]) das Schema III und entwickelte Bezifferungen für die von ihm mit seinen Schülern bearbeiteten Alkylderivate, die Naphtofurane und andere.

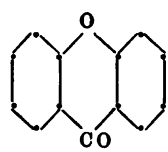
Mit dem Namen „Chromon" belegten M. Block und St. von Kostanecki[4]) das Pheno-γ-pyron, dessen Atomcomplex in gelben Pflanzenfarbstoffen (den Oxyflavonen und den Oxyxanthonen) vorhanden ist:



γ-Pyron

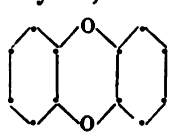
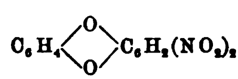


Chromon



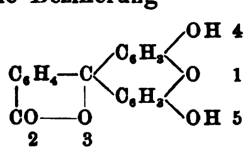
Xanthon.

H. W. Hillyer[5]) schlägt für die Ringcombination I

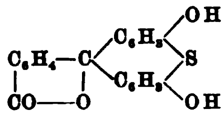
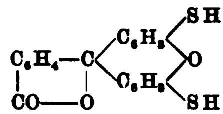
I.  II. 

den Namen „Phenoxozon" vor. Ein Dinitroderivat II wurde erhalten aus Brenzcatechinnatrium bei der Umsetzung mit Pikrylchlorid.

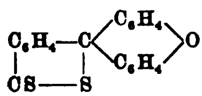
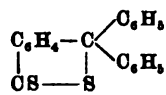
Für die Thioderivate des Fluorans bezw. Fluorens schlägt R. Meyer[6]) die Bezifferung



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3624. — [2]) l. c. 33, 2327. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 312, 259. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 472. — [5]) Amer. Chem. Journ. 23, 125. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2572.

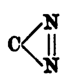
I.  II. 

vor, nach welcher Wyler's Thiofluoresceïn (I) die Ziffer 1 erhält, während ein von L. Gattermann als Thiofluoresceïn (II) beschriebener Körper den Namen 4,5-Dithiofluoresceïn bekommt. Das von R. Meyer selbst aus Fluoran und Phosphorpentasulfid in rothen Nadeln gewonnene 2,3-Dithiofluoran hat folgende Formel (I) und erscheint demnach als ein Analoges des Dithiodiphenylphtalids (II):

I.  II. 

dem es in Bildung, Eigenschaften und Verhalten auch entspricht.

Um den Schwierigkeiten zu begegnen, die sich in der Bezeichnung der Diazo- und Azoverbindungen herausgestellt haben, schlägt A. Hantzsch[1]) vor, den Namen „Diazokörper" zu reserviren für die im Sinne der Griefs'schen Auffassung constituirten ringförmigen Diazo-Fettkörper mit der Gruppe I, alle Verbindungen der Typen II und III aber als „Azokörper" zu bezeichnen:

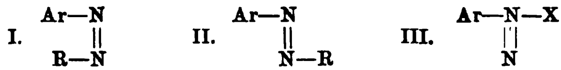
I.  II. Ar.N:N.N.R III. R_1.N:N.R_2.

Hieraus resultiren folgende Umbenennungen:

Formel	Alter Name	Neuer Name
Ar.N:N.CN . . .	Diazocyanide	Benzol-Azocyanide
Ar.N:N.COOH .	Diazocarbonsäuren	„ -Azocarbonsäuren
Ar.N:N.CO.C_6H_5	Benzoyldiazobenzol	„ -Azobenzoyl
Ar.N:N.SO_2.C_6H_5	Diazosulfon	„ -Azophenylsulfon
Ar.N:N.SO_2.OH .	Diazosulfonsäure	„ -Azosulfonsäure
Ar.N:N.OMe . .	Diazotate	„ -Azotate
Ar.N:N.OH . . .	Diazobenzolhydrate	„ -Azohydrate
Ar.N:N.O.CH_3 .	Diazobenzolmethyläther	„ -Azomethyläther
$(Ar.N:N)_2O$ . . .	Diazobenzoloxyd	„ -Azooxyd
Ar.N:N.S.C_6H_5 .	Diazobenzolthiophenyläther	„ -Azothiophenyläther
Ar.N:N.NH.C_6H_5	Diazoamidobenzol	„ -Azoanilid
Ar.N:N.C_6H_4.NH_2	Amidoazobenzol	„ -Azoanilin
$(Ar.N:N)_2NH$ . .	Bisdiazoamidobenzol	Bis-Benzolazoamid (imid)

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2556.

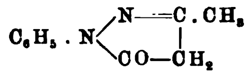
Die stereoisomeren Unterclassen sollen natürlich nun



Syn-Azokörper Anti-Azokörper

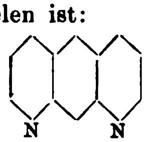
heifsen, wobei gewünscht wird, dafs wenigstens die Anhänger der räumlichen Auffassung die Bezeichnungen „Normal“ und „Iso“ fallen lassen. Für die Classe III wird der Ausdruck: „Benzol-Diazoniumsalze“ beibehalten.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon bezeichnet J. Tambor[1]) als

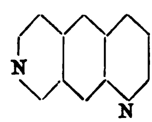


t-Pyrazolon (t = „technisches“).

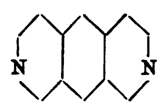
Zur Kenntnifs der Nomenclatur und Schreibweise von „Chinopyridinen“ und „Chinochinolinen“, zu denen die sogenannten „Phenanthroline“ gehören, hat sich C. Willgerodt[2]) geäufsert. Die Vorschläge, die sich im Einzelnen nicht wiedergeben lassen, zeigen, dafs auf dem eingeschlagenen Wege keine Vereinfachung zu erzielen ist:



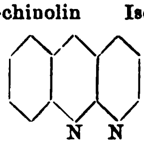
Chino-ψ-chinolin



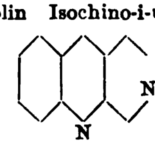
Isochino-ψ-chinolin



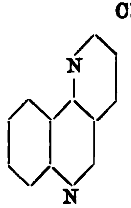
Isochino-i-ψ-chinolin



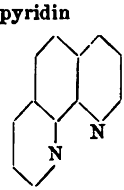
Chino-ψ-pyridin



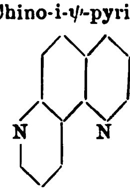
Chino-i-ψ-pyridin



Chino-γ : β-pyridin



Chino-o : m-chinolin (o-Phenanthrolin)



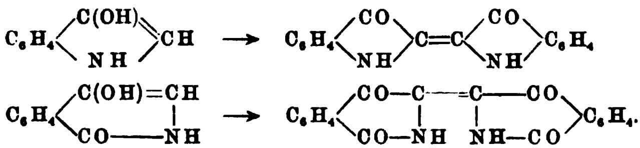
Chino$\left\{\begin{matrix} m:o \\ a:p \end{matrix}\right\}$chinolin (m-Phenanthrolin).

u. s. w.

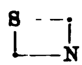
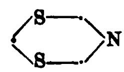
„Carbindigo“ nennen S. Gabriel und J. Colman[3]) einen zinnoberrothen Körper, der in ähnlicher Weise durch Oxy-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 865. — [2]) Chem.-Ztg. 24, 311, 437. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 996.

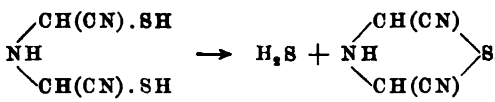
dation des 4-Oxyisocarbostyrils entsteht, wie Indigo aus Indoxyl:



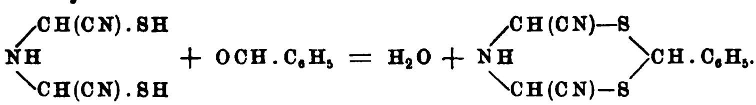
Von G. Hellsing[1]) rühren die beiden Namen für die folgenden schwefelstickstoffhaltigen Ringe her:

 Azthiotetride  Dihydroazdithioderivate.

Ein Dicyandihydroderivat der ersteren Classe entsteht bei der Entschwefelung des Chryseans durch Silbersulfat:



Unter allen bisher dargestellten Derivaten des Chryseans bildet dieses am leichtesten Farbstoffe. Derivate des obigen Sechserringes werden bei der Condensation von Chrysean mit Aldehyden und Ketonen erhalten:



Auch dieses Phenyldicyandihydroazdithin ist schön goldglänzend.

Isomerie.

Die Isomerienzahlen beim Naphtalin hat zuerst Fulda berechnet. Neuerdings hat H. Kauffmann[2]) mit bestem Erfolge eine mathematische Einkleidung der erhaltenen Zahlen versucht. Die dabei benutzte Function leistet nicht nur für cyklische, sondern auch für Verbindungen mit offenen Ketten gute Dienste. Hier kann natürlich nicht näher darauf eingegangen werden. Auch aus den Zahlenstudien H. Rey's[3]) in der Naphtalinreihe sei nur das Eine citirt: Von den theoretisch möglichen Substitutions-

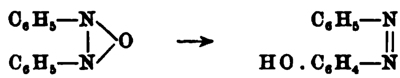
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1776, 1778. — [2]) l. c. 33, 2131; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 209. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1910.

producten mit acht verschiedenen Substituenten (mehr als zehn Millionen!) sind nicht einmal $^1/_{100}$ Proc. bisher bekannt geworden.

Das Verhältnifs der Ortsisomerie: para und ortho, das bei so vielen Reactionen in der aromatischen Reihe hervortritt, hat neuerdings durch eine Beobachtung E. Bamberger's[1]) eine Bereicherung erfahren. Bei genauerer Untersuchung der altbekannten Kuppelungsreaction (Kekulé und Hidegh[2]):

$$\underset{\text{Diazobenzolchlorid}}{C_6H_5 . N_2Cl} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5 . OH} = C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OH + HCl$$

tritt das Orthooxyderivat, allerdings nur etwa 1 Proc. des verwendeten Anilins, neben dem Parakörper auf. Ebenso konnte der Orthokörper in geringer Menge nachgewiesen werden, als die Umlagerung des Azooxybenzols mittelst mäfsig erwärmter concentrirter Schwefelsäure wiederholt wurde:



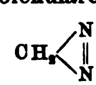
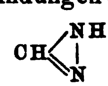
Wallach und Belli[3]) hatten hierbei nur das Paraoxyazobenzol beobachtet.

Einer „höchst unerwarteten Isomerie" begegnete A. Lachmann[4]), als er Jodäthyl an Diäthylhydroxylamin addirte. Dabei entstand ein schönes krystallisirtes Salz $(C_2H_5)_3N(OH)J$. Dunstan und Goulding[5]) erhielten aus diesem Salze eine Base, die sie für Triäthylaminoxyd $(C_2H_5)_3N : O$ erklärten (I). A. Lachmann zeigte nun, dafs diese Base nicht identisch, sondern isomer ist mit dem Triäthylaminoxyd, das Bewad aus Nitroäthan und Zinkäthyl (II) dargestellt hat:

I.	II.
Fest	Flüssig
Schwer löslich in Wasser	Unlöslich in Wasser
Unlöslich in Aether	Löslich in Aether
Wird beim Erhitzen zersetzt	Siedet unzersetzt
Reducirt erst beim Kochen	Reducirt Fehling'sche Lösung sofort in der Kälte

Die Natur dieser Isomerie bleibt aufzuklären.

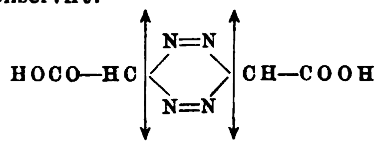
Nach A. Hantzsch und O. Silberrad[6]) liegen die Isomerie- und Stabilitätsverhältnisse bei den dimolekularen Verbindungen (I):

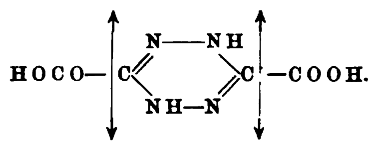
I. $(CH_2N_2)_2$ II. CH_2N_2 a)  b) 

---

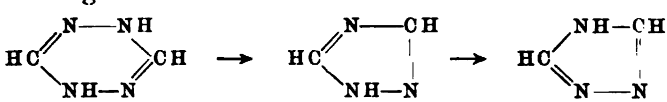
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3188. — [2]) l. c. 3, 234. — [3]) l. c. 13, 525. — [4]) l. c. 33, 1025, 1030. — [5]) Journ. chem. soc. 75, 792. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 63.

ganz anders als bei den monomolekularen Körpern (II). Von letzteren existirt als stabil nur die eine Form a) „echtes Diazomethan“. Bei den dimolekularen Derivaten aber ist z. B. die Bisdiazoessigsäure (III) labil und zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Oxalsäure und Hydrazin, während die N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (IV) unter Verlust von Kohlensäure den Ring conservirt:

III. 

IV. 

Der Hydrotetrazinring wird durch Stickstofftrioxyd zu Triazol abgebaut:



Das Triazol erwies sich als identisch mit dem schon bekannten, für welches die letztere Formel gilt. Es scheinen daher hier ähnliche Tautomerieverhältnisse vorzuliegen, wie sie Knorr in der Pyrazolreihe beobachtete.

Ueber eine neue Bildungsweise der Isodiazotate berichteten E. Bamberger und J. Müller[1]). Ersterer Forscher befindet sich zur Zeit in vollkommener Harmonie mit A. Hantzsch in der Interpretation der Isodiazohydroxyde und ihrer Salze. Es wird als in hohem Grade wahrscheinlich erklärt, dafs die meisten „Isodiazohydroxyde“ Nitrosoamine (I), ihre Metallabkömmlinge aber echte Diazotate (II):

I. R—NH—N=O   II. R—N=N—OH

sind. Es besteht danach hier das Verhältnifs der Tautomerie. Um nun das Verhältnifs der Isodiazokörper zu den Nitrosaminen eindeutig nachzuweisen, suchten Bamberger und Müller nach einer Reaction, die bei gewöhnlicher Temperatur den Uebergang von unzweifelhaften Nitrosaminderivaten in Isodiazoverbindungen zuliefs. Es ist dies gelungen durch die Abspaltung des Oxybenzylrestes mittelst Alkali:

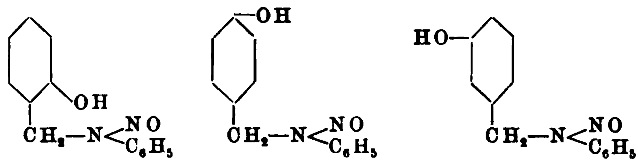
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 313, 97.

$$Ar.\underset{\dot{N}O}{N}.CH_2.C_6H_4.OH + HOH = Ar.\underset{\dot{N}O}{N}.H + HO.CH_2.C_6H_4.OH$$

Natürlich tritt nicht das freie Nitrosaminderivat auf, sondern das Kaliumdiazotat:

$$Ar-\underset{|\atop NO}{NH} + KOH = H_2O + Ar-N=N-OK.$$

Bemerkenswerth ist, dafs diese Reaction leicht eintritt, wenn das Hydroxyl sich in der ortho- oder para-Stelle befindet:



dagegen gar nicht beim Metaoxybenzylphenylnitrosamin.

Stereoisomerie.

I. Typus des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

a) Optisch-active Körper.

Ueber die Bedingungen für die Stabilität des Drehungsvermögens hat sich J. A. Le Bel[1]) geäufsert. Er meint, man hätte eine Zunahme der Stabilität zu erwarten, wenn erstens das centrale Element, um das sich die Radicale lagern, diesen gegenüber eine starke chemische Affinität besitzt, und zweitens, wenn diese Radicale ihr Volumen vergröfsern. Wird in die Molekel ein neues Radical eingeführt, das eine bedeutend stärkere Affinität oder gänzlich andere Eigenschaften besitzt, wie jenes Radical, welches es ersetzt, so wird die Stabilität gestört werden:

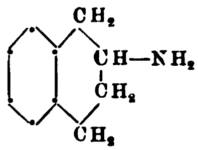
Amylalkohol: $HO.CH_2.CH\langle{C_2H_5 \atop CH_3}$ Amylat: $Na.O.CH_2.CH\langle{C_2H_5 \atop CH_3}$

Aepfelsäure: $HO.CH\langle{CH_2.COOH \atop COOH}$ Brombernsteinsäure: $Br.CH\langle{CH_2.COOH \atop COOH}$

---

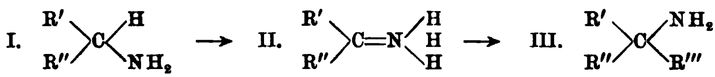
[1]) Compt. rend. 130, 1552.

Optische Inversion beobachteten W. J. Pope und A. W. Harvey [1]) am d-Tetrahydro-β-naphtylamin bei der Darstellung der Benzyliden-(I), Benzoyl-(II):



I. $N:CH.C_6H_5$
II. $NH.CO.C_6H_5$

und Acetylderivate. Aber auch schon, wenn man die Base aus ihren Salzen mit Soda in Freiheit setzt und die Chlorhydrate darstellt, tritt beträchtliche Racemisirung ein. Als Ursache hierfür, sowie für die von E. Fischer beobachtete theilweise Racemisirung des Leucins und der Glutaminsäure bei der Benzoylirung soll der intermediäre Körper II, der die Asymmetrie des Kohlenstoffs verloren hat:



angesehen werden, der dann unter Rückbildung des dreiwerthigen Stickstoffs addirt.

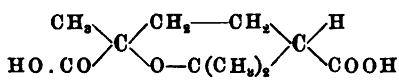
Von bemerkenswertheren Spaltungen racemischer Körper in ihre activen Componenten verzeichnen wir folgende:

J. Minguin [2]) wendete zur Spaltung des Benzylidencamphers die bekannte Methode des Aufhebens der Uebersättigung einer Lösung mit der d- oder l-Verbindung an, d. h., es wurde z. B. die Toluollösung des r-Körpers mit einem kleinen Krystall des Rechtsbenzylidencamphers geimpft, worauf sich bald um diesen Krystall andere zahlreich ausschieden. Hierbei wurde beobachtet, dafs, während der active Benzylidencampher ein Drehungsvermögen von $\pm$ 430° besitzt, die gewonnene d-Form einmal den Werth $[\alpha]_D = + 178°$, das andere Mal $[\alpha]_D = + 310°$, die l-Form aber — 262° bezw. — 130° aufwies. Nach der Ansicht des Autors mufs dies dadurch erklärt werden, dafs in einem und demselben Krystall der d- und der l-Benzylidencampher (nicht racemisirt) in veränderlichem Verhältnisse vorkommen, was einen Isomorphismus der activen Componenten bedeuten würde! Gestützt wird diese Annahme durch die Beobachtung, dafs ein l-Krystall das Aufhören der Uebersättigung einer Lösung der d-Krystalle bewirkte. Ferner spricht für die Zulässigkeit obiger „Erklärung", dafs die d- und l-Krystalle beim Schmelzpunkte der r-Form (78°) zu schmelzen begannen und

[1]) Proc. chem. Soc. 16, 206. — [2]) Compt. rend. 130, 510.

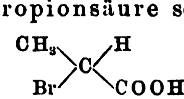
definitiv bei 82°, 85°, 90° schmolzen. Einige Krystalle schmolzen glatt bei 96°: Schmelzpunkt des activen Benzylidencamphers. Dieselben Schmelzerscheinungen zeigten auch künstliche Gemische von d- und l-Benzylidencampher. Diese Verhältnisse legen es nahe, die Pseudoracemie und die wirkliche Racemie als rein krystallographische Erscheinungen zu betrachten.

H. Rupe und M. Ronus[1]), denen die Zerlegung der racemischen Cineolsäure in die Componenten mittelst der Strychninsalze gelungen ist, fanden, dafs die activen Formen sich von der r-Form in einem Mafse unterscheiden, wie es bis jetzt sehr selten beobachtet worden ist. Die activen Formen, die bei 79° schmelzen, enthalten 1 Mol. Krystallwasser, die r-Form krystallisirt nie mit Krystallwasser. Löst man die beiden Antipoden in Wasser auf, so krystallisirt nach kurzer Zeit die viel schwerer lösliche racemische Form aus. Die wasserfreien Krystalle der activen Formen schmelzen bei 138 bis 139°, während die racemische Form erst bei 204 bis 206° schmilzt. Beim Umkrystallisiren der wasserhaltigen optisch-activen Säuren (die bei 8° 12 mal löslicher sind als die r-Form) wurde zweimal eine vollständige Racemisirung beobachtet. Ob das besondere Verhalten der Cineolsäure, die bekanntlich einen integrirenden Bestandtheil des in vielen ätherischen Oelen vorkommenden Cineols ausmacht, mit ihrem Bau:



zusammenhängt, mufs dadurch aufgeklärt werden, dafs man noch andere active Körper untersucht, deren asymmetrische Kohlenstoffatome einem Ringe angehören, in dem Sauerstoff als Ringglied fungirt.

Eine Zeit lang schien es, als ob die Le Bell-van't Hoff'sche Regel: asymmetrischer Kohlenstoff schafft die Möglichkeit optischer Activität, eine Ausnahme träfe, nämlich in den Fällen, in denen eine der Werthigkeiten des asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch Halogen gesättigt ist. Es stellte sich aber bald heraus, dafs diese Ausnahme nicht besteht und dafs man lediglich die Methoden noch nicht hatte, um solche active Halogenkörper darzustellen. So haben Walden, Purdie, Williamson Derivate activer Chlor- und Brompropion- und -bernsteinsäuren dargestellt, ausgehend von activer Milch- bezw. Aepfelsäure. Die Spaltung der α-Brompropionsäure selbst in ihre activen Formen:

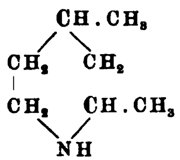
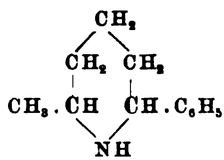


$[\alpha]_D = +7{,}44$ bezw. $-7{,}55°$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3541.

ist neuerdings L. Ramberg[1]) gelungen und zwar durch Anwendung der Cinchoninsalze. Es bietet sich dadurch die Möglichkeit, die zahlreichen, mit der inactiven α-Brompropionsäure bezw. ihrem Ester studirten Verkettungen nunmehr mit activem Material zu wiederholen.

Im vergangenen Jahre sind auch einige Basen gespalten worden:

I.  II. 

O. Engels[2]) gewann aus dem sog. α-γ-Lutidin durch Behandlung mit Natrium und absolutem Alkohol die sub I gezeichnete Base mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen: das Lupetidin. Sie müfste, da die beiden asymmetrischen Atome unter sich ungleich sind, in vier optisch-activen und eventuell in zwei isomeren Racemformen existiren. Mit Hülfe der rechtsweinsauren Salze gelang die Isolirung der d-Form, als die Lösung mit einem Splitterchen rechtsweinsauren α-Pipecolins angeimpft wurde. Aus der Mutterlauge des so ausgeschiedenen d-Tartrats der d-Base wurde die l-Base gewonnen, indem zunächst die Base in Freiheit gesetzt, isolirt und sodann mit l-Weinsäure versetzt und mit einem Krystallsplitterchen des d-Bitartrats geimpft wurde. Ob die isolirten Basen $[\alpha]_D = +23{,}17^0$ bezw. $-21{,}0^0$ Individuen sind, wofür die gleichen Schmelzpunkte der d- und l-Tartrate sprechen, oder Gemische, mufs weiter aufgeklärt werden.

α-Phenyl-α'-Methyl-piperidin	Siede-punkt	Licht-brechungs-vermögen	Schmelzpunkte der Salze					$[\alpha]_D$ der Componenten
			H Cl	H Br	H J	Au	Pt	
Inactives	248 bis 249°	1,526	215 bis 216°	180 bis 181°	229 bis 230°	165 bis 168°	208 bis 209°	+ 44,81° — 44,44°
Inactives Iso . .	255 bis 258°	1,534	170 bis 171°	182 bis 183°	172 bis 173°	120 bis 121°	195 bis 196°	+ 0,92° — 0,72°

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei dem der obigen Formel II entsprechenden α-Phenyl-α'-Methylpiperidin. M. Scholtz und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3354. — [2]) l. c. 33, 1087.

H. Müller [1]) erzielten die Trennung der beiden inactiven Formen nach einem von Levy und Wolffenstein [2]) angegebenen Verfahren unter Verwendung der verschiedenen Löslichkeit der Chlorhydrate. Beide inactiven Formen sind mittelst der Tartrate spaltbar. Wie die Tabelle auf S. 133 zeigt, sind hier die oben geforderten sechs Isomeren isolirt.

Nachdem wir an obigen Beispielen von Säuren und von Basen die optischen Verhältnisse illustrirt haben, wollen wir noch die Arbeiten E. Fischer's über active Amidosäuren [3]) besprechen. Im Vorjahre [4]) war mitgetheilt worden, dafs sich die Benzoylverbindungen des Alanins, Tyrosins, der Glutamin- und Asparaginsäure:

$$C_6H_5-CO-NH-\underset{\substack{|\\ X}}{CH}-COOH$$

durch Alkaloide in active Componenten spalten lassen. Die „negativere" Benzoylgruppe verstärkt die saure Natur der ja meist recht indifferenten Amidosäuren und erleichtert so die Salzbildung.

Neuerdings gelang nun auch die Activirung des Leucins:

$$(CH_3)_2CH\,.\,CH_2\,.\,CH(NH_2)\,.\,COOH,$$

eines in der Natur als l-Form weit verbreiteten Körpers. Der optische Antipode ist früher von E. Schultze und Bosshard [5]) aus dem Racemkörper durch Pilzgährung dargestellt worden. Beim Leucin ist die Neigung zur Racemisirung recht grofs. Um den Racemkörper rein darzustellen, kann man entweder das natürliche active Rohmaterial im Autoclaven mit gelbem Bleioxyd erhitzen, dann mit Schwefelwasserstoff entbleien und vom eventuell vorhandenen Tyrosin nach dem Eindampfen durch Auslaugen mit 25 proc. Alkohol befreien, oder bequemer das auf synthetischem Wege gewonnene Gemisch von Chlorammonium und salzsaurem Leucin durch Auslaugen mit warmem Alkohol trennen. Aus der Lösung fällt concentrirtes Ammoniak das Leucin, das durch Auswaschen mit kaltem Wasser von dem gebildeten Salmiak getrennt wird. Zur Charakterisirung der verschiedenen Leucine eignen sich besonders die gut krystallisirenden und scharf schmelzenden Benzoylverbindungen.

Bei der Spaltung des Benzoylphenylalanins:

$$C_6H_5-CO-NH-\underset{\substack{|\\ CH_2-C_6H_5}}{CH}-COOH$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2842. — [2]) l. c. 28, 2270. — [3]) l. c. 33, 2370—2393. — [4]) Dieses Jahrb. 9, 101 (1899). — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 20, 205.

durch das Cinchoninsalz wurde ein Benzoyl-d-Phenylalanin gewonnen, das durch Behandlung mit Salzsäure in ein d-Phenylalanin überging. Dasselbe drehte nach rechts $[\alpha]_D^{16^0} = + 35,08^0$ und erwies sich als der optische Antipode des von E. Schulze [1]) in Lupinensamen-Keimlingen aufgefundenen l-Phenylalanins.

Endlich ist auch die Activirung der aus Gährungsbuttersäure über die Brombuttersäure erhaltenen α-Aminobuttersäure

$$NH_2—CH(C_2H_5)—COOH$$

gelungen. Als Alkaloid diente hier das Morphin.

Ueber die Benzoylverbindungen der bei der Spaltung der Eiweifskörper entstehenden Amidosäuren hat sich A. Schultze [2]) vernehmen lassen. Die Benzoylirung geschah nach Schotten-Baumann durch Verwendung von Benzoylchlorid und Natronlauge. Leucin, durch Spaltung von Caseïn mit Salzsäure gewonnen, lieferte eine inactive Benzoylverbindung, Schmelzp. 135 bis 140° (Fischer: 137 bis 141° corr.). Die Benzoylasparaginsäure besitzt $[\alpha]_D = 34,8^0$ bei Gegenwart von 4 Mol. KOH. — Benzoylglutaminsäure ist wieder inactiv. Das Dibenzoyltyrosin dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts.

Eine besondere Studie widmete E. Fischer noch den Estern der Aminosäuren [3]). Dieselben gehen bei 170 bis 180° in Piperazinderivate über:

$$\begin{matrix} NH_2—CH_2—COOR \\ ROCO—CH_2—NH_2 \end{matrix} = 2ROH + \begin{matrix} NH—CH_2—CO \\ | \qquad\qquad | \\ CO—CH_2—NH \end{matrix}$$

Hier interessiren uns der beschriebene l-Leucinäthylester mit $[\alpha]_D = + 13,1^0$, der bei der Verseifung ein Leucin mit $[\alpha]_D = + 17,86^0$ (4,48proc. Lösung in 20proc. Salzsäure gab). Die aus dem activen und dem inactiven Ester gewonnenen Leucinimide (Piperazinderivate) waren identisch:

$$\begin{matrix} NH—CH(i\text{-}C_4H_9)—CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CO—CH(i\text{-}C_4H_9)—NH \end{matrix}$$

Von activen Derivaten wurde ferner der l-Tyrosinsäureäthylester mit $[\alpha]_D = + 20,4^0$, der active Asparaginsäure- und Glutaminsäurediäthylester gewonnen. Die Ester der Monaminsäuren reagiren alle alkalisch mit Ausnahme des Tyrosinderivates; unter vermindertem Druck destilliren sie unzersetzt. Die Kochpunkte liegen so weit aus einander, dafs man

[1]) Zeitschr. f. physiol Chem. 9, 85. — [2]) l. c. 29, 467. — [3]) Sitzungsbericht d. königl. preufs. Akad. d. Wiss. Berlin 1900, S. 1062.

Gemische durch fractionirtes Destilliren trennen kann, ein Verfahren, das insbesondere bei dem Aufarbeiten solcher Gemische, wie sie die hydrolytische Spaltung der **Proteïnstoffe** liefert, sich als vortheilhaft erweisen wird.

Im Folgenden seien einige optisch-active Körper beschrieben, deren Activität schon vom natürlichen Ausgangsmateriale herrührt.

L. **Maquenne**[1]) und G. **Bertrand**[2]) studirten die **Erythrit**derivate. Nach den modernen Auffassungen müssen, wie bei den **Weinsäuren**, vier Formen existiren:

$$HO.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH,$$

1. die rechtsdrehende (d); 2. die linksdrehende (l); 3. das äquimolekulare Gemisch (d + l) oder die racemische (r) spaltbare Form; 4. die durch intramolekulare Compensation inactive (i) Form. Die r-Form, Schmelzp. 72°, wurde 1893 von **Griner** synthetisch aus **Divinyl** dargestellt, während die i-Form der in der Alge **Protococcus vulgaris** enthaltene Erythrit = Erythroglycerin = Phycit ist (Schmelzp. 126°). Als **Ester** ist derselbe auch in vielen Flechten aufgefunden worden, stets aber war er wie seine Verbindungen indifferent gegen das polarisirte Licht. **Maquenne**, der den **l-Erythrit** darstellte, ging aus von der **l-Xylose**, indem er sie nach dem bekannten Verfahren von A. **Wohl**[3]) abbaute:

$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	$CH_2.OH$
|	|	|	|	|
$(CH.OH)_2$	$(CH.OH)_2$	$(CH.OH)_2$	$(CH.OH)_2$	$(CH.OH)_2$
|	|	|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$	CHO	CH_2OH
|	|	|		
COH	$CH:NOH$	CN		
l-Xylose	Oxim	Nitril	Tetroaldose	Erythrit.

Dieser **l-Erythrit** besitzt ein Drehvermögen $[\alpha]_D$ in 6 proc. **wässeriger** Lösung von + 4,3°, in $1^1/_2$ proc. **alkoholischer** aber von ca. — 15°.

Zur Gewinnung des **d-Erythrits** schlug G. **Bertrand** den physiologischen Weg ein, indem er den **i-Erythrit** mit dem sogenannten **Sorbosebacterium** oxydirte. Wie auch in anderen Fällen beobachtet, findet hierbei eine Auslese statt:

$$CH_2(OH).[CH(OH)]_2.CH_2.OH + O$$
$$= H_2O + CH_2(OH).CO.CH(OH).CH_2.OH.$$

Die entstehende **Erythrulose**, ein hellgelber, **Fehling**'sche Lösung reducirender Syrup, dreht in wässeriger Lösung **rechts**

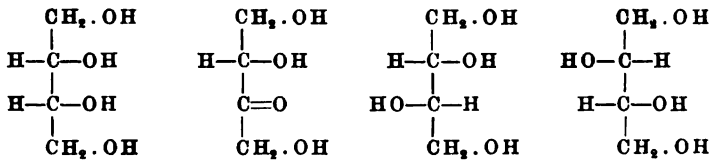
---

[1]) Compt. rend. **130**, 1402; Bull. soc. chim. **23**, 587. — [2]) Compt. rend. **130**, 1330, 1472; Bull. soc. chim. **23**, 681. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 730.

und ist, wie andere Tetrosen, nicht gährbar. Auffallend ist ihre Beständigkeit gegen Bromwasser: sie wird nicht zu einer Säure oxydirt. Als nun diese Erythrulose mit Natriumamalgam reducirt wurde, gelang es, zwei Erythrite zu trennen:

$$CH_2(OH).CO.CH(OH).CH_2.OH + H_2 = CH_2(OH).[CH(OH)]_2.CH_2.OH.$$

Der eine, schwerer lösliche, war der bekannte inactive, der zweite, leichter lösliche, der in der Form seines Acetals mittelst Benzaldehyd isolirt wurde, schmilzt bei 88 bis 89° und mufs, obwohl er $[\alpha]_D = - 4^0\ 46'$ besitzt, als d-Erythrit bezeichnet werden, da der oben erwähnte Maquenne'sche, seiner Abstammung aus der l-Xylose entsprechend, mit dem Namen l-Erythrit belegt wurde. — Stereochemisch sind die Formulirungen die folgenden:



i-Erythrit d-Erythrylose d-Erythrit l-Erythrit.

Das Interesse für die früher so sehr vernachlässigten Pentosen wird durch neue Funde immer noch wachgehalten.

Aus einigen Traganthsorten haben J. A. Widtsoe und B. Tollens[1]) Arabinose, aus anderen Xylose isolirt, aufser diesen Pentosen wurde noch eine Methyl-Pentose gewonnen, nämlich die Fucose, welche zuerst von Günther und Tollens aus Seetang erhalten worden war. Methylpentosane scheinen überhaupt im Pflanzenreiche recht verbreitet zu sein, wie eine ausführliche Zusammenstellung zeigt[2]).

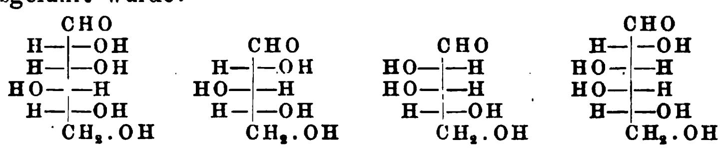
Physiologisch ungemein interessant ist die Harnpentose, die C. Neuberg[3]) als ein inactives Präparat isolirte. Schon vor acht Jahren hat E. Salkowski[4]) das Vorkommen von Pentose in einem Harne constatirt. Andere Beobachtungen folgten, aus denen hervorging, dafs Pentose andauernd und in beträchtlicher Menge von dem kranken menschlichen Organismus ausgeschieden werden kann, so dafs von der gewöhnlichen Zuckerkrankheit eine Pentosurie unterschieden werden mufs. Der nunmehr charakterisirte Zucker mufs nach der Beschreibung als die inactive racemische Arabinose angesehen werden, mit der er in der That identisch ist.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 132. — [2]) l. c. 33, 148. — [3]) l. c. 33, 2243. — [4]) Centralbl. f. d. Med.-Wesen 1892, Nr. 19 und 35; Jahrb. 2, 240; 3, 238.

Durch die Auffindung dieses ersten natürlichen inactiven racemischen Zuckers erscheint die Kluft überbrückt, die bisher das ausgedehnte Reich der natürlich vorkommenden d-Hexosen von dem der l-Pentosen trennte. Nimmt man, meint C. Neuberg, die experimentell bewiesenen genetischen Beziehungen zwischen den Zuckern mit sechs und fünf Kohlenstoffatomen auch im Organismus an, so ist ihre Entstehung aus einer gemeinsamen inactiven Grundform ohne Weiteres verständlich und zwar im Sinne der Auffassung E. Fischer's [1]), dafs das primäre Product der Assimilation, ebenso wie bei der Laboratoriumsynthese, die inactive racemische Form ist, deren eine Componente durch biologische Processe als Zucker der Vernichtung anheimfällt, während die andere intact bleibt.

Die experimentellen Beziehungen, Ab- und Aufbau, die durch Wohl und Kiliani zwischen den Pentosen und Hexosen begründet wurden, sind nach vielen Richtungen hin schon ausgenutzt. So wurden die Glieder der Mannitreihe insbesondere durch E. Fischer der Synthese zugänglich. In der Dulcitgruppe bestanden noch Lücken, von denen nunmehr durch den zuletzt Genannten und O. Ruff [2]) die Verwandlung der l-Gulose in d-Galactose ausgeführt wurde:



l-Gulose l-Xylose d-Lyxose d-Galactose.

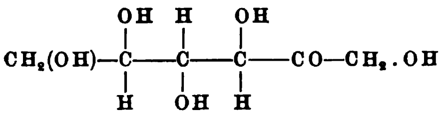
Es bestehen jetzt folgende Beziehungen: Xylose liefert durch Addition von Blausäure Gulonsäure; Xylonsäure lagert sich um zu Lyxonsäure; d-Galactose kann zur Lyxose abgebaut werden [3]); Gulonsäure wird abgebaut zu Xylose; d-Lyxose liefert mittelst der Blausäureaddition: d-Galactonsäure (neben d-Talonsäure), welche schliefslich zum Zucker nach bekannter Methode reducirt wird. Damit ist auch die Chemie des Milchzuckers um ein Stück vorwärts gebracht worden.

Die d-Galactose kann ferner auch in l-Sorbose übergeführt werden. Als Zwischenproduct nehmen C. A. Lobry de Bruyn und W. A. van Ekenstein [4]) die d-Tagatose an. Letztere gehört, ebenso wie die Sorbose, zur Gruppe der Ketosen. Durch besondere Studien wurden die folgenden Configurationssymbole eruirt:

---

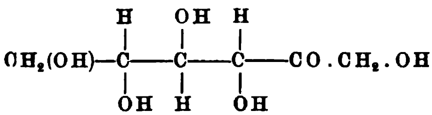
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2138. — [2]) l. c. **23**, 2142. — [3]) l. c. **23**, 1798. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**, 1—11.

d-Sorbose (aus Sorbit mittelst Bacterium xylinum):



$[\alpha]_D = -40{,}3$ bis $-41{,}7^0$.

l-Sorbose = ψ-Tagatose (aus Galactose und Kali[1]):



$[\alpha]_D = +40{,}1$ bis $+42{,}3^0$.

Die aus den beiden Sorbosen dargestellten Phenylsorbosazone haben gleichen Schmelzpunkt, gleiche Löslichkeit und gleich grofses, aber entgegengesetztes Rotationsvermögen. Das Derivat der l-Sorbose ist identisch mit dem aus l-Gulose erhältlichen l-Gulosazon. Man hat nunmehr drei Reihen von Hexosen (zwei Aldosen und eine Ketose), die dasselbe Osazon liefern:

$$CH_2.OH[CH.OH]_3.C(:N.NH.C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5.$$

1. d- und l-Glucose, -Fructose, -Mannose;
2. d- und l-Gulose, -Sorbose, -Idose;
3. d-Galactose, -Tagatose und -Talose.

Ueber den Traubenzucker wird zur Zeit anscheinend mehr technisch als wissenschaftlich gearbeitet. Als Illustration zu dem Bestreben, die Cellulose in Dextrose zu verwandeln, sei ein neues Patent[2]) von A. Classen citirt, nach welchem zerkleinertes Holz, Sägespähne oder dergl. mit etwa $^3/_4$ Gewthl. Schwefelsäure von etwa 57° Bé. gemengt werden. Die erhaltene Masse wird stark zusammengeprefst, eine halbe Stunde unter dem Druck gelassen, dann zerkleinert und eine halbe Stunde mit Wasser im offenen Gefäfse gekocht. Die Ausbeute soll 40 Proc. vom Holz betragen.

Als Uebergang zu der folgenden Gruppe mag die Mittheilung von A. Pictet und A. Rotschy[3]) über inactives Nicotin dienen.

Als wässerige Lösungen des Monochlorhydrats oder -sulfats in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 250° erhitzt wurden, wurde das Drehungsvermögen kleiner und schliefslich gleich Null. Aus den Salzlösungen resultirte eine Base, die einen Gehalt von 97,7 Proc. an inactiver Substanz aufwies.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 262. — [2]) D. R.-P. 111 868. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2353.

b) Optisch-inactive Körper.

Diese Typen mit ihren mindestens zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen werden fortwährend vermehrt, einmal durch Analogiearbeiten, wie z. B. in der Gruppe der dialkylirten Bernsteinsäuren:

$$\begin{array}{ccc} X\text{—}CH\text{—}COOH & \qquad & X\text{—}CH\text{—}COOH \\ | & & | \\ Y\text{—}CH\text{—}COOH & & COOH\text{—}CH\text{—}Y \end{array}$$

wo jetzt die „cis"- und „trans"-Isomerie, die bisher nur bei Methyl-, Aethyl-, Propyl-, i-Propyl-, Benzylcombinationen constatirt waren, auch von W. A. Bone und Ch. H. G. Sprankling[1]) beim Diisobutyl (I):

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} X = CH_2\text{—}CH(CH_3)_2 \\ Y = CH_2\text{—}CH(CH_3)_2 \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} X = CH_2\text{—}CH(CH_3)_2 \\ Y = CH_3 \end{array}$$

und beim Methylisobutylderivat (II) constatirt wurde.

Ein analoges Isomerieverhältnifs waltet offenbar ob bei den Derivaten der zweiwerthigen Phenole, die C. A. Bischoff[2]) dargestellt hat:

$$C_6H_4 \begin{cases} O\text{—}CH(CH_3)\text{—}COOH \\ O\text{—}CH(CH_3)\text{—}COOH \end{cases}$$

Sowohl beim Brenzcatechin, als beim Resorcin und Hydrochinon treten zwei Ester resp. zwei Säuren auf oder ist die Existenz der von der Theorie geforderten Stereoisomeren angedeutet. Bei den höheren Homologen aber, wenn die Methyle durch Aethyl resp. Isobutyl ersetzt werden, ist die Constatirung der Isomerie hier nicht so leicht wie bei der Bernsteinsäure, da die Phenolderivate meist ölig sind oder schlecht krystallisiren.

Auch die von A. Michael[3]) an Abkömmlingen des Viererringes:

$$\begin{array}{ll} CO\text{——}CH\text{—}X & \\ |\qquad\quad | & \\ CH_2\text{—}CY\text{—}COOH & \end{array} \qquad \begin{array}{l} X = C_2H_5 \\ Y = CH_3 \end{array} \Big\} \begin{array}{l} \text{Schmelzp. 72 bis } 74^0 \\ \text{und } 39^0 \end{array}$$

beobachtete „Alloisomerie" ist auf die räumlichen Verhältnisse zurückzuführen.

II. Typus der Aethylenbindung.

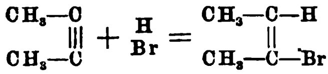
Der einfachste Kohlenwasserstoff, der die cis-trans-Isomerie zeigen müfste, ist das Dimethyläthylen:

$$\text{I.}\ \begin{array}{c} CH_3\text{—}C\text{—}H \\ \| \\ CH_3\text{—}C\text{—}H \\ \text{cis} \end{array} \quad \text{II.}\ \begin{array}{c} CH_3\text{—}C\text{—}H \\ \| \\ H\text{—}C\text{—}CH_3 \\ \text{trans} \end{array} \quad \text{III.}\ \begin{array}{c} CH_3\text{—}C\text{—}H \\ \| \\ CH_3\text{—}C\text{—}Br \\ \text{cis} \end{array} \quad \text{IV.}\ \begin{array}{c} CH_3\text{—}C\text{—}H \\ \| \\ Br\text{—}C\text{—}CH_3 \\ \text{trans} \end{array}$$

---

[1]) Chem. Soc. Journ. 77, 1298—1310. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1692. — [3]) l. c. 33, 3731.

zu dem die formulirten Monobrompseudobutylene in naher Beziehung stehen. Durch recht mühsame Arbeiten von J. Wislicenus[1]) und seinen Schülern sind die seither herrschenden Unsicherheiten in dieser Gruppe aufgeklärt worden. Zunächst wurde das cis-Bromproduct rein dargestellt und zwar aus Crotonylen durch Addition von Bromwasserstoff:



Siedep. 83,5 bis 84,5° $D^{26°}_{4°}$ 1,3152.

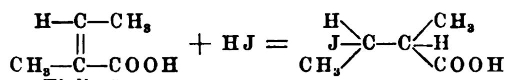
Beim längeren Stehen im Lichte spaltet es Bromwasserstoff ab.

Die Transform wurde nur schwer rein erhalten. Aus dem Gemische, welches Kali aus Pseudobutylendibromür erzeugt:

$$CH_3 . CHBr . CHBr . CH_3 = HBr + CH_3 . CBr : CH . CH_3,$$

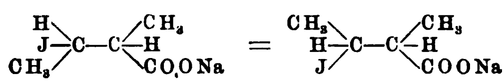
kann sie von der isomeren dadurch getrennt werden, dafs man ihre Eigenschaft benutzt, von Alkali schwerer angegriffen zu werden: Siedep. 93 bis 94°, D^{20}_{4} 1,3206. Die beiden Isomeren wandeln sich besonders bei Gegenwart freier Bromwasserstoffsäure, bei längerem Stehen an hellem Orte, theilweise in einander um und zwar die Transform reichlicher in die leichter flüchtige Cisform als diese in jene.

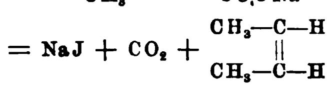
Die oben sub I und II formulirten Kohlenwasserstoffe wurden aus den ungesättigten Säuren nach folgendem Schema gewonnen:



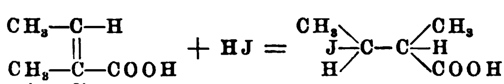
Tiglinsäure

und



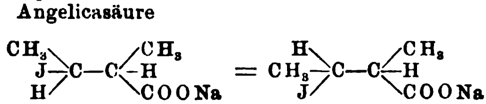


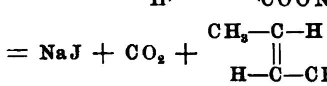
Siedep. + 1 bis 1,5° bei 754 mm.



Angelicasäure

und



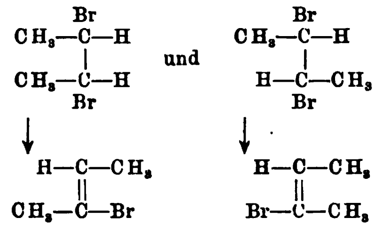


Siedep. + 2° bis 2,7° bei 754 mm.

---

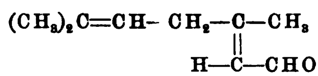
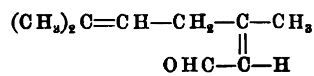
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 313, 207—280.

Dafs diese Kohlenwasserstoffe wirklich verschieden sind, geht daraus hervor, dafs sie in verschiedene Dibromüre überführbar waren, die wiederum die oben beschriebenen

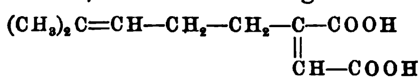


beiden isomeren Monobrompseudobutylene lieferten.

Ueber die beiden raumisomeren Formen des Citrals sind in einer Arbeit F. Tiemann's, die nach dem Tode dieses Forschers von dem Mitarbeiter M. Kerschbaum[1]) veröffentlicht wurde, neuere Daten enthalten. Es war bekanntlich F. Tiemann gelungen, durch ein eingehendes Studium der Citral-Semicarbazone nachzuweisen, dafs jedes Citral, sei es natürlich vorkommend oder durch Oxydation eines Terpenalkohols dargestellt, immer nur zwei Semicarbazone, Schmelzp. 164 und 171°, liefert. Diese beiden Semicarbazone gehören aber nicht structurisomeren Aldehyden an, sondern entsprechen den beiden Stereoformeln des Citrals:

a)  b) 

Hier sei nebenbei aus einer Arbeit von H. Hildebrandt[2]) über Synthesen im Thierkörper mitgetheilt, dafs nur nach Verfütterung der Modification a) im Harn eine optisch-inactive zweibasische Säure auftritt, die vielleicht folgender Formel entspricht:



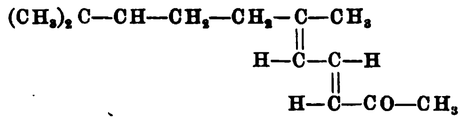
Dieselbe Säure tritt im Harn auf, wenn Geraniol, der dem Citral entsprechende Alkohol, verfüttert wird. Die b) Modification des Citrals liefert im Organismus nur Glucuronsäureverbindungen. In der oben erwähnten Arbeit Tiemann's und Kerschbaum's wird ferner ausgeführt, wie sich die quantitative Trennung der beiden sterischen Modificationen des Citrals erzielen liefs und wie damit die Abwesenheit eines dritten Aldehyds im Lemongrasöl er-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 877. — [2]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 45, 110.

wiesen wurde, entgegen den früheren Behauptungen Barbier's[1]) und den neueren Annahmen Stiehl's[2]). Gegen Bisulfat, gegen Kaliumpermanganat, gegen Pottasche verhielten sich beide Citrale gleich. Bei der Spaltung der Sulfonsäure fand ein theilweiser Uebergang der beiden Formen in einander statt, ebenso bei der Spaltung der Semicarbazone, welch letztere am bequemsten mit einer Ausbeute von 70 Proc. durch Destillation der Semicarbazone mit Phtalsäureanhydrid bewirkt wird.

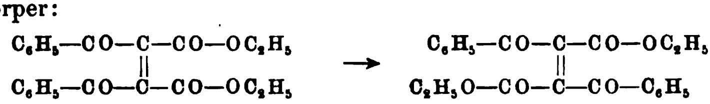
Das Citral ist bekanntlich wegen seiner Condensation mit Aceton zu Pseudojonon:



berühmt geworden. Nach obiger Formel des Pseudojonons müfsten vier Repräsentanten für „cis-trans" existiren, da ja hier zweimal doppelte Bindung vorkommt. Von diesen vier theoretisch geforderten gelang es, zwei durch die Semicarbazone nachzuweisen. Aus dem reinen Citral a) ist ein Pseudojonon mit Semicarbazon, Schmelzp. 142°; aus b) ein solches mit Schmelzp. 143 bis 144° erhalten worden. Dafs diese Körper trotz des fast identischen Schmelzpunktes verschieden sind, geht unter anderem daraus hervor, dafs das Gemisch beider bei 110 bis 115° schmilzt. Auf die Bildung der beiden Jonone, der α- und β-Spielart der ringförmigen Isomeren mit dem bekannten Veilchengeruch, übt übrigens die stereochemische Configuration des Pseudojonons keinen Einflufs aus.

Hier seien noch zwei interessante Fälle der cis-trans-Isomerie eines Ketonderivates angeführt.

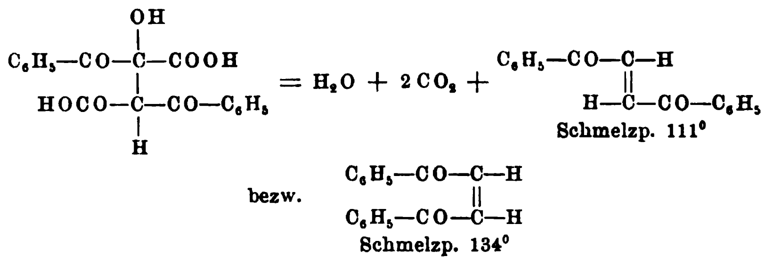
C. Paal und H. Schulze[3]) ist es nämlich gelungen, den aus dem Dinatriumdibenzoylbernsteinsäureester und Jod erhaltenen Körper:



in ein Isomeres umzuwandeln und zwar einfach durch Erhitzen für sich oder in einem geeigneten Lösungsmittel. Durch Verseifung liefs sich aus diesen Estern dibenzoylmaleïn- bezw. dibenzoylfumarsaures Salz gewinnen. Aufser den Salzen sind die Ester, nicht aber die freien Säuren, beständig. Umgekehrt aber existirt die Dibenzoyläpfelsäure nur als Säure und fällt als solche

[1]) Bull. soc. chim. 23, 617. — [2]) Journ. f. pr. Chem. 59, 497. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3795.

direct aus, wenn man z. B. **dibenzoylfumarsaures** Kalium ansäuert. Wird diese **Dibenzoyläpfelsäure** über ihren Schmelzpunkt erhitzt:



so bilden sich neben Wasser und Kohlensäure **zwei** isomere **Dibenzoyläthylene**, die nach ihrem ganzen Verhalten als cis-trans-Isomere angesehen werden müssen.

Schliefslich sei zur Charakteristik des Einflusses der **Aethylenbindung** in räumlicher Beziehung auf die Beobachtungen hingewiesen, die C. **Liebermann** und C. N. **Riiber**[1]) über die Siede- und Sublimationspunkte einiger „**Allosäuren**" angestellt haben. Es betrifft dies die Paare:

I. Zimmt- und II. Allozimmtsäure: $C_6H_5 . CH{=}CH{-}COOH$,
III. Cinnamylidenessigsäure und IV. Allo: $C_6H_5 . CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$,
V. Furfuracrylsäure und VI. Allo: $C_4H_4O . CH{=}CH{-}COOH$.

Die sämmtlichen sechs Säuren gingen im Kathodenvacuum, in dem der Druck am Manometer nicht mehr mefsbar war, unzersetzt über. Diese Sublimation im absoluten Vacuum erwies sich in einigen Fällen als die beste Reinigungsmethode. Die folgende Tabelle:

Säure Nr.	Angewandte Menge	Dauer der Sublimation bezw. Destillation	Temperatur des Siedethermometers	Badtemperatur
I	3 g	30 Min.	108°	190°
II	3 g	25 „	95°	200° bis 220°
III	3 g	20 „	145°	225°
IV	1 g	10 „	130°	190°
V	4 g	15 „	112°	195° bis 200°
VI	4 g	15 „	95°	190°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2400.

zeigt, dafs die Allosäuren, die bekanntlich auch niedriger schmelzen, im absoluten Vacuum sämmtlich auch niedriger sieden bezw. sublimiren, als die zugehörige gleichnamige Säure. Die Allosäuren, die, nebenbei bemerkt, innerhalb fünf Jahren sich nicht verändert hatten, wurden unter obigen Bedingungen bei der Sublimation alle nahezu quantitativ zurückgewonnen, erwiesen sich aber auch hier noch immer etwas labiler als ihre Stereoisomeren.

III. Typus des asymmetrischen Stickstoffs.

Nachdem durch die im Vorjahre[1]) angeführte Spaltung der Wedekind'schen Benzylallylmethylphenylammoniumderivate, die H. J. Pope und S. J. Peachey mittelst der d-Camphersulfonate erzielt hatten, die Existenz optisch-activer asymmetrischer Stickstoffverbindungen über alle Zweifel erhoben wurde, war es natürlich für Le Bel wichtig, nachzuweisen, dafs auch in Bezug auf die Spaltbarkeit mittelst Mikroorganismen Analogie zwischen Kohlenstoff und Stickstoff bestehe. Der genannte Forscher sah sich insbesondere durch W. Marckwald's[2]) Zweifel veranlafst, noch einmal auf die Frage nach der Isomerie und Activität des Isobutyläthylmethylpropylammoniumchlorids zurückzukommen[3]) und Folgendes zu constatiren: Es ist nicht gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Radicale an den Stickstoff kettet; die Cultur auf dem β-Chlorid ist weit schwieriger als auf dem α-Chlorid; die Doppelsalze von α sind viel löslicher als die von β; das α-Chlorid verzehrt sich viel leichter durch Pilze als β, nach der Einwirkung von Penicillium glaucum bleibt von α der linksdrehende Antipode übrig, von β der rechtsdrehende. Läfst man auf eine Mischung von activem α- und β-Chlorid Salzsäure einwirken, so wird das α-Chlorid racemisirt, während das β-Chlorid seine Drehung nach rechts behält. Das active Chlorid büfst schon bei sehr gelinden chemischen Eingriffen sein Drehungsvermögen ein, so bei der Umsetzung mit Silberoxyd in der Kälte, bei der Ueberführung in das Chlorplatinat und in das Sublimatdoppelsalz.

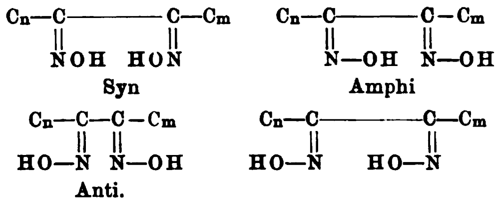
IV. Typus der Gruppe C=N.

Die ersten Beispiele für Stereoisomerie in dieser Gruppe waren bekanntlich die Oxime. Sie haben auch Werner und Hantzsch die Veranlassung zu ihrer bekannten Theorie gegeben. Letztere wurde an zahlreichen Beispielen der Aldoxime und Ketoxime:

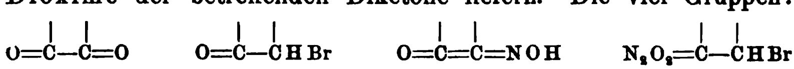
[1]) Jahrb. 9, 114 (1899). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 560. — [3]) l. c. 33, 1003.



bestätigt und auch für die Verdoppelung dieser Gruppen fand sich z. B. bei den Benzilderivaten Einklang zwischen der Theorie und der Erfahrung:



Zu den drei Formen kommt aber, falls die endständigen Kohlenstoffcomplexe unter sich ungleich sind, noch ein zweiter „Amphi"-Fall. Es müssen dann vier Dioxime existiren. Eine solche vollständig mit der Theorie im Einklang stehende Gruppe haben F. Angelico[1]) und G. Montalbano[2]) beim Campher constatirt. Es wurden zwei Brompernitrosocampher erhalten und zwar durch Einwirkung von Brom auf den Pernitrosocampher: a) Schmelzp. 114°; b) Schmelzp. 67°. Werden diese mit Hydroxylamin behandelt, so entsteht in alkalischer Lösung ein bereits von Manasse beschriebenes Campher-β-dioxim, Schmelzp. 220°, bei Gegenwart von Natriumacetat aber bilden sich zwei leicht durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennbare feste Dioxime α, Schmelzp. 181 bis 182° (auch von Manasse schon beschrieben) und δ, Schmelzp. gegen 245°, ferner noch ein öliges Product, das dem Manasse'schen γ-Dioxim entsprechen dürfte. Das neue δ-Dioxim ist, insbesondere durch sein Dibenzoylderivat, Schmelzp. 188°, gut charakterisirt. Die Bildung dieser Campherdioxime aus den Brompernitrosocamphern hat insofern nichts Auffälliges, als man weifs, dafs Pernitrosocampher mit Hydroxylamin Campheroxim, die Bromketone aber bekanntlich die entsprechenden Dioxime der betreffenden Diketone liefern. Die vier Gruppen:



reagiren alle mit Hydroxylamin in der gleichen Weise unter Bildung der oben formulirten Dioxime.

Weniger zahlreich als die stereoisomeren Oxime sind geometrisch-isomere Hydrazone bekannt. Neuerdings hat L. J. Simon[3])

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 9, II, 47. — [2]) Gaz. chim. ital. 30, II, 283. — [3]) Compt. rend. 131, 682.

durch die directe Einwirkung von Phenylhydrazin auf Brenztraubensäureäthylester in alkoholischer Lösung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + H_2N{-}NH{-}C_6H_5 = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=}N{-}NH{-}C_6H_5 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array}$$

ohne Gegenwart eines eine Umlagerung begünstigenden Stoffes zwei isomere Phenylhydrazone durch Krystallisation aus Chloroform getrennt erhalten können. Das eine, α-, Schmelzp. 118 bis 120°, ist identisch mit dem von E. Fischer bei der Verseifung des Brenztraubensäurephenylhydrazons gewonnenen Product, das andere, β-, Schmelzp. 31 bis 32°, ist weit leichter löslich und nur in kleiner Menge erhaltbar. Chlorwasserstoffgas führt in alkoholischer Lösung die β-Form in α- über, während letztere unverändert bleibt. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali liefern beide Ester das nämliche Fischer'sche Hydrazon der Brenztraubensäure.

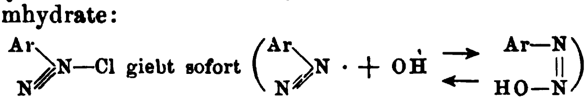
V. Typus der Gruppe N=N.

Trotz der zahlreichen Anfechtungen, die A. Hantzsch in Bezug auf seine Ansichten über die Syn- und Anti-Diazoisomerie:

$$\begin{array}{l} X{-}N \\ \quad\;\, \| \\ Y{-}N \end{array} \qquad \begin{array}{l} X{-}N \\ \quad\;\, \| \\ \quad\;\, N{-}Y \end{array}$$

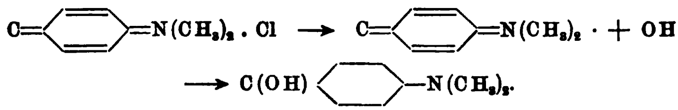
zu erleiden hat (auch J. W. Brühl[1]) äufsert sich, auf optische Untersuchungen fufsend, abfällig), führt ersterer Forscher seine Versuche zur Sicherstellung seiner Auffassungen weiter. Von den Resultaten des letzten Jahres können wir hier nur folgende erwähnen. Gemeinschaftlich mit A. Engler[2]) wurden die Ammoniumhydrate, als in zwei Unterabtheilungen zerfallend, nachgewiesen, die aber im undissociirten Zustande in Lösung nicht bestehen, sondern nur im dissociirten:

I. Ammoniumhydrate, die in wässeriger Lösung mit ihren Umwandlungsproducten (isomerisirten Pseudoammoniumhydraten oder anhydrisirten Aminen) ein stabiles Gleichgewicht bilden und dasselbe augenblicklich herstellen. Hierhin gehören aufser Ammoniumhydrat selbst die mono-, di- und trisubstituirten und die Diazoniumhydrate:

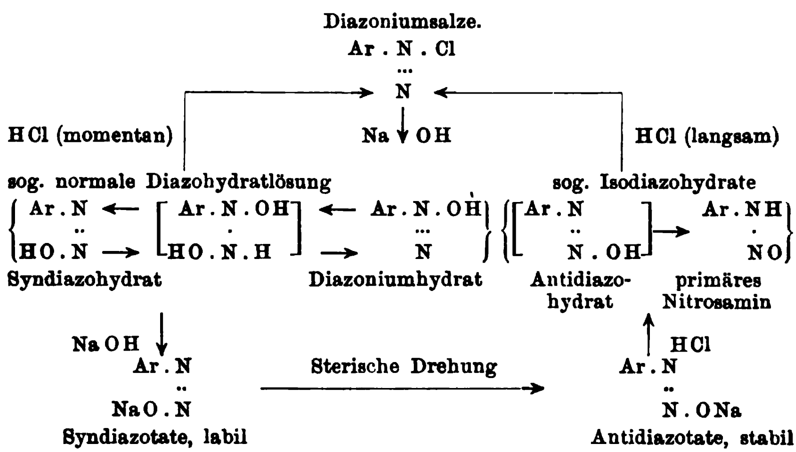


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 122. — [2]) l. c. 33, 2147—2190, 2517—2541, 2542, 2544—2559.

II. Ammoniumhydrate, die ein solches Gleichgewicht nicht bilden, die sich im dissociirten Zustande in die „Pseudoammoniumbasen“ umlagern:



Dadurch, daſs eine „normale Diazohydratlösung“ stets in gewissem Maſse ionisirtes Diazoniumhydrat enthält, erklärt es sich, daſs sie durch Säuren augenblicklich in Diazoniumsalze übergeht, ebenso wie wässeriges Ammoniak in Ammoniumsalz. „Isodiazohydrate“ dagegen, die auch in wässeriger Lösung nur als primäre Nitrosoamine vorhanden sind, werden im Gegensatz zu den normalen Hydraten zwar auch (fast) quantitativ in Diazoniumsalze zurückverwandelt, aber erst langsam. Diese nunmehr geklärten, durch Tautomerien und Gleichgewichtszustände bei den Diazohydraten etwas verwickelten Zustände und ihre Beziehungen zu Diazoniumsalzen einerseits und den stereoisomeren Anti-Diazotaten andererseits werden durch folgendes Schema etwas übersichtlicher veranschaulicht werden:



Der letzteren Reihe gehören auch die nur in einer Form bestehenden Nitrodiazotate an. Als neue Repräsentanten der Syn-Reihe sind die Kaliumsalze:

$$Ar = \text{Anisolrest } CH_3 . O . C_6H_4 -$$
$$Ar = \text{Pseudocumol } (CH_3)_3 C_6H_2 -$$

beschrieben. Von ersterem Rest sind auch die drei Formen:

	Ar—N		Ar—N		Ar—N · + CN
Syn	‖	Anti	‖	Diazonium	⦀
	CN—N		N—CN		N
	Schmelzp. 50 bis 51°		Schmelzp. 121 bis 122°		in Lösung

studirt worden.

Von Bamberger's neueren Studien in der Diazogruppe [1]) seien die Beziehungen zwischen Diazobenzol und Azoxybenzol hervorgehoben, die nunmehr experimentell festgestellt sind. Es läfst sich nämlich im Monoxyazoxybenzol durch alkalische Permanganatlösung der eine — hydroxylhaltige — Benzolrest oxydiren und durch Wasserstoff ersetzen:

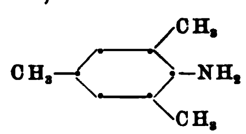
$$C_6H_5 . N_2O . C_6H_4 . OH \longrightarrow (C_6H_5 . N_2O . COOH) \longrightarrow C_6H_5 . N_2OH.$$

Das Oxydationsproduct ist Isodiazotat; normales Diazotat entsteht nicht.

E. Bamberger und E. Rüst [2]) beobachteten, dafs aromatische Basen auch bei der „alkalischen Diazotirung", d. h. bei der Behandlung mit Nitritestern und Natriumäthylat in Isodiazotate übergehen:

$$C_6H_5 . NH_2 + ON . O . C_5H_{11} + NaO . C_2H_5 = C_2H_5 . OH + C_5H_{11} . OH + C_6H_5 . N_2 . ONa$$

Früher [3]) war gezeigt worden, dafs bei der Diazotirung des Anilins zunächst Isodiazobenzol entsteht, das sich nachträglich unter der Einwirkung der Wasserstoffionen in das Diazoniumsalz umlagert. Auch andere aromatische Basen werden durch die alkalische Diazotirung in Isodiazokörper übergeführt, so p-Bromanilin und o-Toluidin. In manchen Fällen treten allerdings sterische Hinderungen auf, wie z. B. beim Mesidin:



das weder nach obiger Methode isodiazotirt werden kann, noch durch Behandlung des bekannten Diazomesitylens mit Kali in das Isodiazotat übergeht.

Während wir seither an dieser Stelle mit der immerhin noch etwas zweifelhaften Stereoisomerie der Gruppe N=N das Capitel der Stereochemie verlassen konnten, sind nunmehr in höchst erfreulicher Weise positive Versuche auch bei anderen Elementen als Kohlenstoff und Stickstoff geglückt, die zu weiteren Verallgemeinerungen der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese führen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1957. — [2]) Ibid. 33, 3511. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 287, 371.

werden. Es sei zunächst im Anschlufs an den Stickstoff erwähnt, dafs F. St. Kipping und H. Peters[1]) sich mit der

Configuration des Jodatoms

beschäftigten. Sie benutzten die Reaction von Hartmann und V. Meyer, um Jodoniumverbindungen mit verschiedenen aromatischen Radicalen herzustellen:

$$C_6H_5.JO + CH_3.C_6H_4.JO_2 + AgOH = AgJO_3 + C_6H_5.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{J}}.C_6H_4.CH_3$$

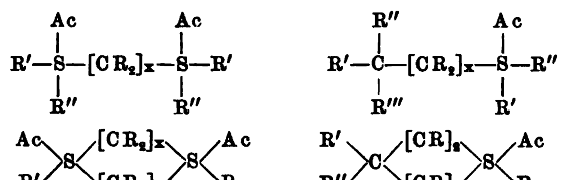
Auf dem in der folgenden Gleichung skizzirten Wege:

$$CH_3.C_6H_4.JO + C_6H_5.JO_2 + AgOH = AgJO_3 + CH_3.C_6H_4.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{J}}.C_6H_5$$

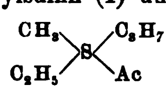
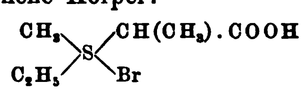
entsteht dasselbe Product. Es müssen also zwei von den drei Valenzen des Jodatoms zu der dritten symmetrisch liegen. Versuche, das obige Phenyltolyljodoniumhydroxyd mittelst des Jodids und d-Silberbromcamphersulfonats in optische Antipoden zu spalten, waren erfolglos. Alle Fractionen zeigten dieselbe Drehgröfse. Wahrscheinlich liegen also die drei Valenzen des Jodatoms in einer Ebene. —

VI. Typus des asymmetrischen Schwefels.

Zu den schon mehrfach resultatlos verlaufenen Versuchen, Isomerie beim vierwerthigen Schwefel nach Analogie der Kohlenstoffverbindungen zu erhalten, kamen neuerdings die Arbeiten von D. Strömholm[2]). Auch diesem Forscher gelang es nicht, für die Typen:



isomere Modificationen aufzufinden, trotzdem eine sehr grofse Zahl von Möglichkeiten geprüft wurde. Das Bestreben, das Methyläthylisopropylsulfin (I) und ähnliche Körper:

I.  II. 

[1]) Proc. chem. Soc. 16, 62—63. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 820.

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > S < \begin{matrix} CH_2.CH_2.COOH \\ Br \end{matrix}$$

in optische Isomere zu spalten, wurde gleichfalls nicht durch den Erfolg belohnt.

Ferner waren auch bei den Thetinderivaten II, die L. Vanzetti[1]) dargestellt hat, Spaltungsversuche mittelst Pilzculturen resultatlos.

Dagegen gelang es W. J. Pope und St. J. Peachey[2]), aus Methyläthylthetin optisch-active Salze herzustellen und zwar durch Verwendung des d-camphersulfonsauren Silbers und des d-Bromcamphersulfonats:

$$\text{I.}\quad CH_3-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{CH_2.COOH}{|}}{S}}-SO_3.OC_{10}H_{15} \qquad \text{II.}\quad CH_3-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{CH_2.COOH}{|}}{S}}-SO_3.OC_{10}H_{14}Br$$

Das erstere Salz, Schmelzp. 115 bis 117°, geht bei 40 bis 50 mal wiederholter fractionirter Krystallisation aus einem Gemisch von Aether und Alkohol in eine bei 118 bis 120° schmelzende Modification über. Die Drehwerthe (I) sind:

	I.	II.
$[\alpha]_D$	= + 18,6°	+ 62,7°
$[M]_D$	= + 68°	+ 290,5°

Analog liefert obiges Salz II, Schmelzp. 166 bis 168°, nach ca. 30 maliger fractionirter Krystallisation aus wässerigem Aceton die Drehwerthe II. Aus diesen beiden Salzen kann man durch Lösen in Alkohol, Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid das folgende, bei 177 bis 180° schmelzende Doppelsalz:

$$\left(\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix} > S < \begin{matrix} CH_2.COOH \\ CH_3 \end{matrix} \right)_2 PtCl_4 \qquad [\alpha]_D = +4{,}5^{\circ} \qquad [M]_D = +30{,}2^{\circ}$$

gewinnen, dessen Activität nur auf dem asymmetrischen Schwefel beruhen kann.

Einen weiteren Beitrag zur Stereochemie des Schwefels verdanken wir S. Smiles[3]). Aus ω-Bromacetophenon und Methyläthylsulfid wurde das folgende Sulfinbromid dargestellt:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > S < \begin{matrix} CH_2.CO.C_6H_5 \\ Br \end{matrix} \qquad \text{Glasartige Masse.}$$

---

[1]) Gazz. chim. ital. 30, I, 175. — [2]) Chem. Soc. Journ. 77, 1072. — [3]) Chem. Soc. Journ. 77, 1174.

Nach vielen vergeblichen Versuchen führte auch hier die d-α-Bromcamphersulfonsäure zum Ziele. Aus den beiden Salzen:

a) farblose Nadeln . . .	Schmelzp. 194 bis 195°	$[\alpha]_D = + 49{,}7$
b) feine Nadeln	„ 183 „ 184°	„ $+ 57{,}2$

von denen sich das letztere in den Mutterlaugen befindet, wurden die beiden Pikrate hergestellt, die als goldgelbe Nadeln sich gut charakterisiren liefsen:

l-Pikrat	Schmelzp. 125°	$[\alpha]_D = - 9{,}2^0$
d- „	„ 123 bis 124°	„ $= + 8{,}1^0$

VII. Typus des asymmetrischen Zinns.

Es war bisher keine Verbindung bekannt, die ein Atom Zinn an verschiedene Gruppen gebunden enthält. W. J. Pope und St. J. Peachy[1]) fanden, dafs man Verbindungen des Typus $Sn X_1 X_2 X_3 X_4$ nach folgender Reihe von Umsetzungen aus Trimethylzinnjodid leicht erhalten kann:

$$2\,Sn(CH_3)_3J + Zn(C_2H_5)_2 = 2\,Sn(CH_3)_3C_2H_5 + ZnJ_2$$
$$Sn(CH_3)_3C_2H_5 + J_2 = Sn(CH_3)_2(C_2H_5)J + CH_3J$$
$$2\,Sn(CH_3)_2(C_2H_5)J + Zn(C_3H_7)_2 = 2\,Sn(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7) + ZnJ_2$$
$$Sn(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7) + J_2 = Sn(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)J + CH_3J.$$

Das Endproduct, das „äufserlich compensirte“, d. h. racemische Methyläthyl-n-propylzinnjodid ist ein in Wasser fast unlösliches Oel vom Siedep. 270°. Wird es mit einer molekularen Menge Silber-d-camphersulfonat behandelt, so erhält man ein Salz, das in glänzenden Platten krystallisirt, bei 125 bis 126° schmilzt und $[M]_D = + 95^0$ besitzt, so dafs für das einwerthige Radical:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH_3 \\ \quad\;\; | \\ \leftarrow\; Sn{-}C_3H_7 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; C_2H_5 \end{array} \quad [M]_D \text{ mit ungefähr } + 45^0$$

anzunehmen ist. Dies wäre also der Rechtsbestandtheil. Beim Verdampfen der Mutterlaugen dieses Salzes bekommt man nun merkwürdiger Weise immer wieder dasselbe Salz: auf keine Weise konnte die Linksform gewonnen werden. Es rührt dies von fortgesetzter Racemisirung her. In ähnlicher Weise wurde das d-Salz der d-Bromcamphersulfosäure gewonnen, in welchem dem obigen Rest der Werth $[M]_D$, ungefähr $+ 48^0$, zukommt. Als

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 16, 42, 116.

die frisch bereitete Lösung des d-Camphersulfonats mit Jodkaliumlösung versetzt wurde, fiel das d-Methyläthyl-n-propylzinnjodid aus:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_2H_5\text{—}Sn\text{—}J \\ | \\ C_3H_7 \end{array} \qquad \text{Gelbes Oel } [\alpha]_D = +23^{\circ}.$$

Die Rotation war sehr variabel und unter gewissen, noch nicht ganz aufgeklärten Bedingungen war manchmal das abgeschiedene Jodid inactiv. Daraus, dafs vierwerthige asymmetrische Zinnverbindungen in enantiomorphen Configurationen mit optischer Activität existiren können, folgt, dafs die Raumconfiguration beim Zinn eine der dem Kohlenstoff analoge von tetraëdrischem Typus sein mufs. Es scheint demnach mit Rücksicht auf das beim Schwefel und Stickstoff erreichte, dafs alle enantiomorphen Verbindungen optisch-activ sein müssen und nach dem periodischen System dürfte dies insbesondere für die in der IV. Gruppe zwischen Kohlenstoff und Zinn stehenden Elemente in ihren asymmetrischen Verbindungen gelten, so dafs wir wohl in absehbarer Zeit weitere stereochemische Isomerietypen an dieser Stelle werden vergleichen können. —

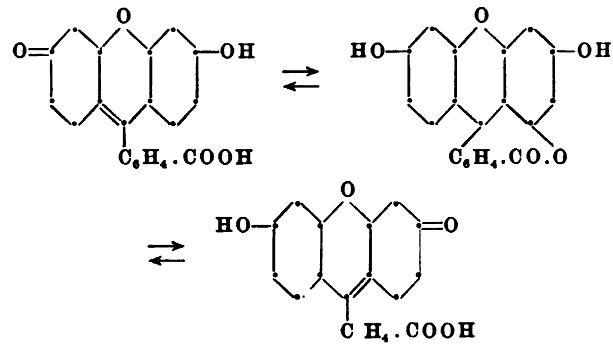
Tautomerie.

J. T. Hewitt[1]) ist der Ansicht, dafs die Fluorescenz und die Tautomerie im Zusammenhange stehen müfsten, da Fluorescenz auf der Absorption strahlender Energie von bestimmter Wellenlänge und Emission derselben Energie nach Verminderung der Schwingungsgeschwindigkeit beruht. In der That sind Farbstoffe, die die Fluorescenz zeigen, fast ohne Ausnahme tautomer. Dagegen zeigen viele tautomeren Stoffe keine Fluorescenz. Dies soll darauf zurückgeführt werden, dafs in einer Lösung, in der die beiden tautomeren Formen im Gleichgewichte sind, die Reactionsgeschwindigkeiten von einer Form zur anderen so klein sind, dafs nur sehr wenige der Molekeln Energie absorbiren, wenn sie der einen, emittiren, wenn sie der anderen Configuration entsprechen. Anders liegt der Fall, wenn die Molekel in der einen Form symmetrisch ist. Der Uebergang von dieser zur anderen bedingt eine von zwei Veränderungen, die gleich an Gröfse, entgegengesetzt in der Richtung sind. Solch eine Molekel erleidet fortwährend schnellen Wechsel. Dieser Gedanke wird am Fluoresceïn und seinen Derivaten näher ausgeführt: die Verschiebung eines der phenolischen

---

[1]) Proc. Chem. Soc. **16**, 3.

Wasserstoffatome bewirkt den Uebergang von der Lacton- zur Chinoncarbonsäureform:



Von den Ausnahmen, die seiner Theorie nicht entsprechen, meint der Autor, dafs viele nur scheinbare seien, indem ihr Fluorescenzspectrum nicht genügend untersucht sei [1]).

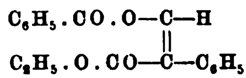
Durch die Bestimmung des Brechungsexponenten in verschiedenen Lösungsmitteln und das mittelst der Dichtebestimmung berechenbare Molekularbrechungsvermögen hat J. W. Brühl [2]) die tautomeren Umwandlungen in Lösungen verfolgt. Aus der Fortsetzung dieser Studien über:

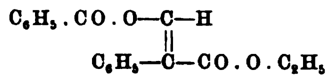
	Aldol	Enol
Oxymethylencampher	$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH{-}CH{=}O\\ \vert\\ CO\end{array}\right.$	$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}CH{-}OH\\ \vert\\ CO\end{array}\right.$

Formylbromcampher und Formylphenylessigester geht hervor, dafs der erste Körper ein Enol ist; die Umwandlungsfähigkeit in die Aldolform wurde kaum andeutungsweise bemerkt. Der gebromte Körper dagegen ist umgekehrt in der Aldolform beständig. Ueber den schon früher charakterisirten Formylphenylessigester ⇄ Oxymethylenphenylessigester wird weiter mitgetheilt, dafs aufser einer flüssigen α-Modification, die in energiereichen (alkoholischen) Medien als Aldolform stabil ist, noch eine krystallisirte β-Form existirt, von der Brühl noch nicht entscheidet, ob in ihr ein Stereoisomeres oder ein Structurisomeres von α vorliegt. Hierzu ist zu bemerken, dafs auch W. Wislicenus seine Studien [3]) über den Formylphenylessigester fortgesetzt hat, die Entscheidung über den festen Ester aufschiebt, da noch ein drittes Isomeres zu existiren scheint. Aus seiner Arbeit ist

[1]) Vergl. Cap. Theer- u. Farbenchemie. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 1; Jahrb. 9, 118 (1899). — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 312, 34—64.

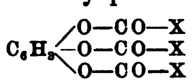
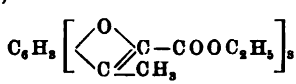
von besonderer Bedeutung die Gewinnung der isomeren Benzoate und m-Nitrobenzoate der Enolform:





Hierdurch ist auch die Möglichkeit näher gerückt, die Metallverbindungen des Formylphenylessigesters seien gleichfalls im Sinne obiger Configurationsformel geometrisch (cis- und trans-) isomer.

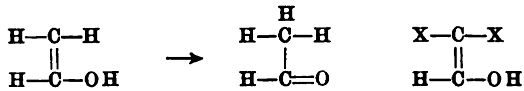
Wir müssen es uns versagen, eine gröfsere Zahl von Fällen hier noch zu besprechen, wollen aber wenigstens erwähnen, dafs F. Kaufler[1]) den Einflufs der eintretenden Radicale auf die Tautomerie des Phloroglucins studirte. Bringt man Halogenderivate in Gegenwart von Alkali mit Phloroglucin in Reaction, so sind als Phenolformderivate zu betrachten: Das Triacetyl- und Tribenzoylphloroglucin (I), sowie die:

I.  II. 

durch Chloracetessigester gebildeten Furanderivate[2]) (II). Auch das aus Chlorkohlensäureester erhältliche Product ist ein Derivat der Phenolform. Dagegen sind Derivate der Ketoform: das Hexa-, Penta-, Tetramethylphloroglucin, die Monomethyläther des Penta- und Tetramethylphloroglucins, sowie die analogen Aethylderivate. Es hat sich nun weiterhin gezeigt, dafs die Art und Weise, in der halogenisirte Kohlenwasserstoffe mit dem Phloroglucin reagiren, abhängig ist von der Gröfse und der räumlichen Configuration der eintretenden Substituenten, indem bei gröfser werdender Molekel und bei Verzweigung der Kohlenstoffkette die Tendenz zur Bildung der sog. Pseudoäther (Ketoderivat) mehr und mehr zurücktritt, um beim Benzylreste vollständig zu verschwinden. Es mufs also bei eintretenden sterischen oder anderen Verhinderungen die durch den Sauerstoff vermittelte Substitution (Enolderivat) resp. Anlagerung als die bevorzugte angesehen werden. Kaufler erinnert daran, dafs dies in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von C. A. Bischoff[3]) steht, welcher im Falle sterischer Hinderung die Verkettung mittelst Sauerstoff constatiren konnte. Diese Untersuchung von Kaufler wird vielleicht den Anstofs dazu geben, dafs man bei der Verfolgung des Tautomerieproblems nicht allein, wie das ja schon seit einiger Zeit mit bestem Erfolge geschieht, die möglichen geometrischen Isomerien aufsucht, sondern auch

[1]) Monatsh. f. Chem. 21, 993. — [2]) E. Lang, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2934. — [3]) l. c. 32, 1945.

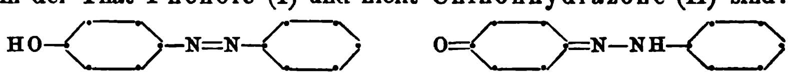
experimentell den Gedanken verfolgt: wie weit räumliche Verhältnisse, insbesondere der Lösungsmittel, die Verschiebungen der Schwingungssphären des Wasserstoffatoms beeinflussen, inwieweit innerhalb der Molekel selbst die leichte Verlegung des Wasserstoffortes durch die Ausdehnung benachbarter Complexe verhindert wird:



Man sollte voraus ahnen, dafs die bekanntlich momentan verlaufende Verwandlung des Systems des Vinylalkohols in den Acetaldehyd (einfachster Repräsentant der Tautomerie) verlangsamt würde, wenn die in der dritten Formel als X gedachten Radicale recht starke Verzweigungen oder „schwerfällige“ Ringcomplexe darstellten.

Polymerie.

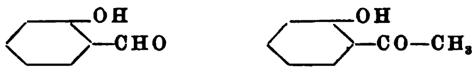
Seit man in immer ausgedehnterem Mafse die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode ausführt, hat man auch immer zahlreicher kryoskopische Abnormitäten beobachtet. Insbesondere hat K. Auwers durch eine Reihe eingehender Studien die Verhältnisse der Phenole aufgeklärt. Sobald ein Phenol sich „abnormal“ verhält, ist eine Verminderung der Molekelanzahl, mithin eine Vergröfserung des Molekulargewichtes, d. h. „Aggregation“ oder Polymerisation anzunehmen. Im Allgemeinen nimmt diese Polymerisationstendenz = kryoskopische Anomalie zu, wenn ein negativer Substituent, wie NO_2, CHO, OCH_3 in die Molekel eingeführt, der saure Charakter also verstärkt wird. Erfolgt der Eintritt jedoch in Orthostellung zum Hydroxyl (auch zum Imid), dann wird die Anomalie nicht verstärkt, sondern stark geschwächt oder gänzlich aufgehoben. Neuerdings hat Auwers[1]) seine Erfahrungen auf diesem Gebiete dazu benutzt, um nachzuweisen, dafs die sog. Paraoxyazoverbindungen in der That Phenole (I) und nicht Chinonhydrazone (II) sind:



denn der Einflufs der Substituenten auf die Polymerisationsfähigkeit äufsert sich bei ihnen ebenso wie er oben für Phenole charakterisirt wurde. In Gemeinschaft mit mehreren Schülern hat Auwers[2]) noch viele andere Beziehungen aufgefunden, von denen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1306. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 39—62.

hier erwähnt sei, dafs ebenso wie o-Oxybenzaldehyd auch die o-Oxyketone kryoskopisch normal sich verhalten:



Dagegen sind die p-Oxyketone ebenso wie der p-Oxybenzaldehyd abnorm. Die Abnormität des p-Oxyacetophenons (I) ist kleiner als die des Aldehyds II:

I. $HO—C_6H_4—CO—CH_3$ II. $HO—C_6H_4—CHO$

III. $HO—C_6H_4—CO—C_4H_9$ IV. $HO—C_6H_4—CO—C_{15}H_{31}$

mit steigendem Molekulargewicht der Alkylgruppe wächst die Abnormität.

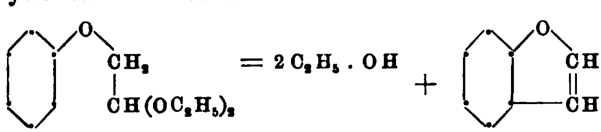
p-Oxyvalerophenon (III) ist fast ebenso stark abnorm wie der Aldehyd. p-Oxypalmitophenon (IV) noch stärker. Tritt Methyl in den Kern des p-Oxybenzaldehyds, so wird die Anomalie herabgedrückt, d. h. die Polymerisationstendenz verringert und zwar wirkt in diesem Sinne:

$$p > o > m.$$

Von den zweiwerthigen Phenolen sind Brenzcatechin und Hydrochinon ziemlich stark abnorm, das Guajacol als o-substituirtes Derivat ist nahezu normal, die Methyläther des Hydrochinons und des Resorcins sind wieder abnorm, aber weniger als die Muttersubstanzen. Die mitgetheilten Beobachtungen beziehen sich auf Naphtalin als Lösungsmittel.

Von Einzelbeobachtungen, bei denen die Polymeren gefafst worden sind, erscheinen folgende bemerkenswerth.

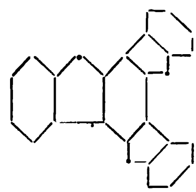
R. Störmer[1]) versuchte die Bildung der Cumarone aus den Aryloxyacetalen zu verwirklichen:



Die Ausbeute betrug selten mehr als 10 Proc. Die „Nebenproducte“, die also auch hier, wie in zahlreichen anderen Fällen den eigentlichen Verlauf der Reaction charakterisiren, erwiesen sich als Polymere des Cumarons und zwar von der etwa sechsfachen Molekulargröfse. Sie dürften ähnlich dem polymeren Indon = Truxon gebaut sein:

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 312, 244.



· = CO
· = O

Der Unterschied ist nur der, dafs beim Truxon die Ketogruppe, bei den Cumaronen der Sauerstoff an den bezeichneten Stellen als Ringglied fungirt. Im Trimethylcumaron ist ein krystallinisches Polymeres aufgefunden, das ebenso wie Truxon die dreifache Molekulargröfse besitzt, also genau obiger Ringcombination entspricht. Interessant ist noch, dafs diese Polymeren sich aus den Phenoxyacetalen gleichsam nur in statu nascendi bilden, denn die zu den Condensationen verwendeten Mittel sind für sich nicht im Stande, die einfachen Cumarone zu polymerisiren. Die verschiedenen Polymeren besitzen die Eigenschaft, bei der trockenen Destillation theilweise das monomere Product zurückzuliefern. —

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Glutaconsäureester entsteht ein bimeres Product[1]. Auch Ester anderer ungesättigter Säuren lassen sich so polymerisiren. H. v. Pechmann[2] berichtete zunächst über die Dicrotonsäure. Sowohl der Methyl- als der Aethylester liefsen sich polymerisiren. Bei der Verseifung dieser Ester entstand unter Umständen eine Isodicrotonsäure. Die Aufklärung der Constitution der ersteren Säure hat nun ergeben, dafs wir es hier mit einer

α-Aethyliden-β-methylglutarsäure (I):

I. $HO.CO{-}C{-}CH{-}CH_3$; $C{=}CH{-}CH_3$; $CH{-}CH_2{-}COOH$ (HO . CO—C——CH—CH₃ über CH₃—CH (=) und CH₂—COOH)

II. $C_6H_5{-}CH{-}\dot{C}{-}\dot{C}.$ / $O{-}{-}{-}CO$

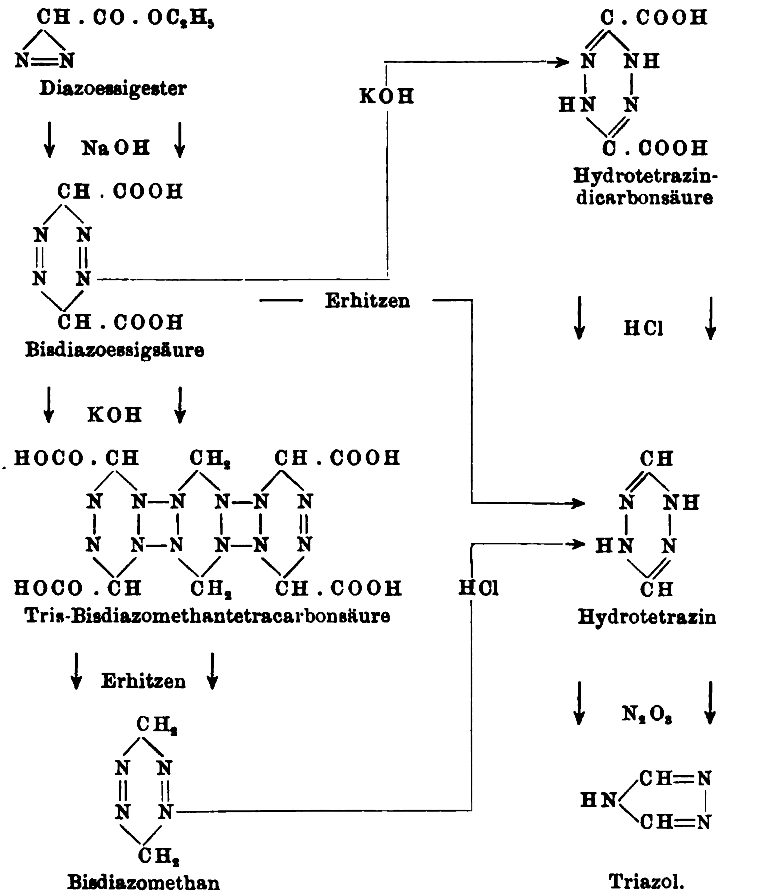
zu thun haben.

Ein anderer Polymerisationsprocefs liegt der Bildung der bimeren Phenylisocrotonsäure zu Grunde, die R. Fittig[3] studirte. Die neue Säure ist nämlich nicht zweibasisch, sondern enthält noch den Lactonring (II); sie läfst sich in eine zweibasische Ketosäure verwandeln. Wir werden jedenfalls schon im nächsten Jahre über diese eigenthümlichen Verhältnisse Näheres berichten können und vielleicht dann auch Aufschlufs erhalten über das Zimmtsäure-Truxillverhältniss. Der Viererring, den man seither hypothetisch in letzter Gruppe angenommen hat, ist ja, da

[1] Jahrb. 9, 125 (1899). — [2] Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3323; vergl. A. Michael, l. c. 33, 3766. — [3] l. c. 33, 3519.

der Abbau zum Tetramethylenderivat noch nicht realisirt ist, nicht bewiesen. —

Die Polymerisationsproducte, die Th. Curtius aus Diazoessigester erhalten hatte, wurden von A. Hantzsch und O. Silberrad [1]) genauer untersucht und fügen sich dem folgenden Schema ein:

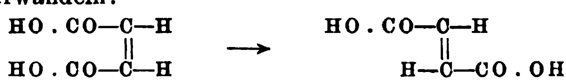


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 58.

Umlagerungen.

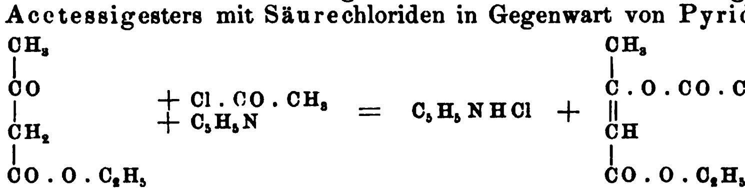
Die Erscheinungen der „physikalischen“ Isomerie, der „Allotropie“, der Uebergang der einzelnen Modificationen in einander hängt häufig von noch ganz unbekannten Factoren ab. Eine gewisse Beziehung zwischen dem Processe der langsamen Oxydation und der Umwandlung des Benzophenons, Schmelzpunkt 46°, in die labile niedrig schmelzende Modification, Schmelzpunkt 26°, hat Oechsner de Coninck[1]) beobachtet. Als das Keton unter sehr vorsichtigem Erwärmen in Alkohol gelöst und in die abgekühlte Lösung sehr langsam Luft geleitet wurde, beobachtete man in den ersten drei Wochen keine Veränderung des Benzophenons. Nach dieser Zeit war der Schmelzpunkt aber auf 38° gesunken. Eine methodische Untersuchung ergab, daſs der Schmelzpunkt immer niedriger wurde und schlieſslich die allotrope Form vom Schmelzp. 27° entstand. Eine Oxydation des Benzophenons konnte dabei nicht constatirt werden[2]). Krystalle der hochschmelzenden stabilen Form, die fünf Wochen im zerstreuten Lichte aufbewahrt waren, zeigten keine Umwandlung. Es wäre sehr interessant, zu erfahren, wie sich andere stabile Formen im Luftstrome verhalten.

Zu den umlagernden Agentien, die Maleïnsäure in Fumarsäure verwandeln:



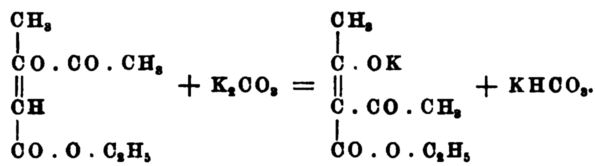
gehört nach J. Schmidt[3]) auch die „salpetrige Säure“, d. h. die Gase, die arsenige Säure beim Erwärmen mit Salpetersäure entwickelt. Dasselbe Agens verwandelt bekanntlich auch die Oelsäure u. a. in ihre Stereoisomeren.

Aehnlich wie dieser Platzwechsel am doppelten Kohlenstoff hier cis-trans erfolgt, finden auch Wanderungen mancher Gruppen von einem Kohlenstoff zum anderen statt. So gelang es L. Claisen und E. Haase[4]), die O-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren C-Acylderivate zu verwandeln. Erstere entstehen bekanntlich in sehr glatter Reaction bei der Behandlung des Acetessigesters mit Säurechloriden in Gegenwart von Pyridin:



[1]) Compt. rend. 130, 40. — [2]) Vergl. übrigens unten im Abschnitt: „Reductionen“ die Beobachtungen von Ciamician und Silber. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3241. — [4]) l. c. 33, 3778.

Dieser O-Acetyl-Acetessigester geht nun in Berührung mit alkalischen Agentien (z. B. Kaliumcarbonat) sehr leicht, schon bei Wasserbadwärme, in das Alkalisalz des C-Acetyl-Acetessigesters über:

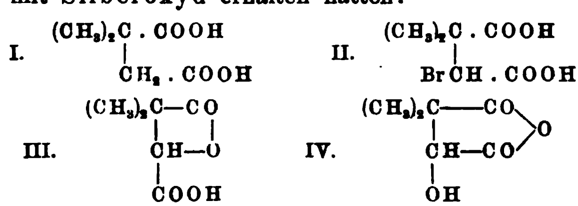


Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist die Anwesenheit einer kleinen Menge Kalium-Acetessigster nothwendig, die herbeigeführt werden kann durch Zusatz von etwas Acetessigester oder die freiwillig durch eine geringe partielle Spaltung des O-Acetates entsteht. Solcher Wanderungen von Säureradicalen vom Sauerstoff zum Kohlenstoff sind nur wenige bekannt. Am meisten Aehnlichkeit hat obige Reaction noch mit der ursprünglichen Form der Kolbe'schen Salicylsäuresynthese:

$$C_6H_5 . O . CO . O . Na \longrightarrow HO . C_6H_4 . CO . O . Na.$$

Wanderungen von Alkylresten von Sauerstoff (auch von Schwefel oder Stickstoff) zum Kohlenstoff treten dagegen ziemlich häufig ein.

Die Umlagerung einer Lactonsäure in das isomere Anhydrid der zweibasischen Oxysäure haben F. Fichter und S. Hirsch[1]) beobachtet. Sie destillirten jene β-Lactonsäure der Fettreihe, die A. v. Baeyer und V. Villiger[2]) aus der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure durch successive Bromirung und Behandlung mit Silberoxyd erhalten hatten:



Während die Entdecker der Lactonsäure (III) nur constatirt hatten, dafs dieselbe unter Luftdruck erhitzt nur minimal Kohlensäure abspaltet und eine dickliche Flüssigkeit liefert, erhielten Fichter und Hirsch bei der Destillation im Vacuum ein Oel, das mit Wasser die asymmetrische Dimethyläpfelsäure lieferte, also nichts Anderes als das sub IV formulirte Anhydrid dieser Säure sein kann. An dieser eigenartigen Umlagerung mag das

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3271. — [2]) l. c. 30, 1954.

Spannungsverhältnifs der Ringe (III: Viererring; IV: Fünferring) mit Schuld sein.

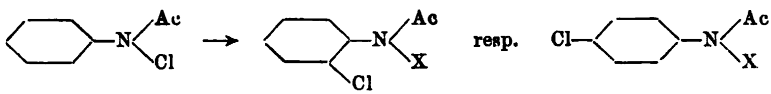
Im Folgenden wollen wir noch einige Arbeiten berücksichtigen, denen die Wanderung der Chloratome vom Stickstoff zum Kohlenstoff gemeinschaftlich ist.

$$\underset{\displaystyle X}{Cl—\overset{}{N}—CH:} \longrightarrow \underset{\displaystyle X}{H—N—CCl:}$$

F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und R. C. T. Evans[1]) untersuchten die Umlagerungen der am Stickstoff gechlorten und gebromten Anilinderivate in kernhalogenirte Verbindungen:

$$C_6H_5—\underset{Cl}{N}—CO.CH_3 \qquad Cl.C_6H_4—\underset{H}{N}—CO\ CH_3$$

Die schon im Vorjahre[2]) kurz erwähnte Reaction wurde genauer studirt um zu erfahren, welchen Einflufs die verschiedenen Gruppen auf den Verlauf der Reaction ausüben, besonders auf das Verhältnifs von ortho- und para-Substitution:



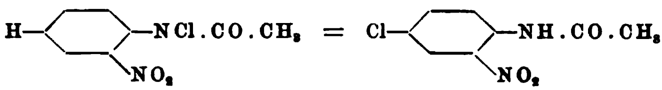
Diese intramolekularen Umlagerungen verlaufen am glattesten, wenn man die Lösung des Chlor- oder Brom-Aminoderivates in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst. Diese Methode ist anwendbar auf alle Derivate des Acetanilids, in denen die m- oder p-Stellung oder auch beide besetzt sind und solche Bromaminoderivate des Acetanilids, in welchen eine o- und die p-Stellung durch Halogene substituirt sind, nur müssen letztere auf 130 bis 140° erhitzt werden. Die Derivate der o- und p- Acettoluide lagern sich in Eisessig alle verhältnifsmäfsig leicht bei gewöhnlicher Temperatur um. Ist eine Nitrogruppe vorhanden, so vollzieht sich die intermolekulare Umlagerung schwieriger. Die Derivate des m- und p-Nitroacetanilids wandeln sich nur sehr langsam um, in beträchtlichem Mafse findet zu gleicher Zeit eine Hydrolyse statt, so dafs die Stammsubstanzen auftreten:

$$NO_2.C_6H_4.NCl.CO.CH_3 + H_2O = NO_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3 + HClO.$$

Acetylchloramino- und Acetylbromamino-ortho-Nitrobenzol lagern sich unter diesen Bedingungen nicht um; aber beim Erwärmen mit schwach angesäuertem Wasser läfst sich aus ihnen 2-Nitro-4-Chlor- (bezw. -brom)-anilin gewinnen:

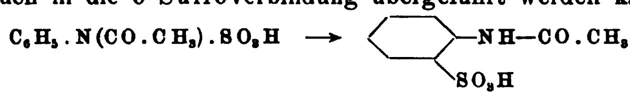
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3057. — [2]) Jahrb. 9, 141 (1899).



Die Bildung von Orthochlorderivaten tritt in gröfserem Umfange als bei den Acetaniliden ein bei der Umwandlung der gechlorten Derivate, die sich vom m-Chloracetanilid ableiten [1]).

Nach H. E. Armstrong [2]) ist die Salzsäure das katalytische Agens, welches diese Umwandlungen bewirkt. Bei Abwesenheit von Salzsäure erwies sich Phenylchloroacetylamin als beständig, so bei monatelangem Aufbewahren, beim Umkrystallisiren aus stärkster Essigsäure oder aus Alkohol, sofern dieser ein wenig Natriumdicarbonat enthielt. Für die Umlagerung des Phenylacetylbromamins gilt Aehnliches. Nach dem Verhalten der Acetylphenylsulfaminsäure, die bei gemäfsigter Einwirkung auch in die o-Sulfoverbindung übergeführt werden kann

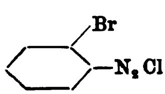
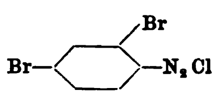
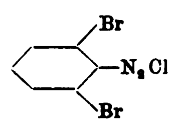


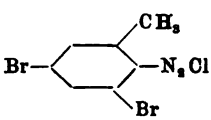
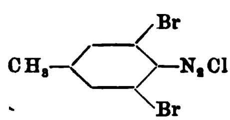
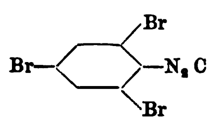
erscheint es möglich, dafs auch die Umlagerung des Phenylacetylchloramins in ortho-Chloracetanilid unter entsprechenden Bedingungen zu bewerkstelligen ist.

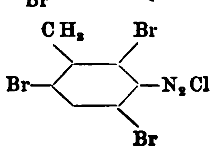
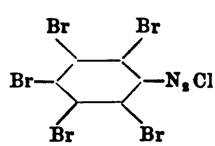
Die Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide haben A. Hantzsch und J. S. Smythe [3]) als einen monomolekularen Procefs erkannt:

$$Br_3C_6H_2.\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}.Cl \longrightarrow ClBr_2C_6H_2.\underset{\overset{\vdots}{N}}{N}.Br$$

Die Versuche bezogen sich auf:

I.  II.  III. 

IV.  V.  VI. 

VII.  VIII. 

---

[1]) Chem. Soc. Journ. 77, 800. — [2]) l. c. 77, 1047. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 505.

Dafs das p-Bromdiazoniumchlorid gar nicht umlagerungsfähig ist, war bekannt, auch die Orthoverbindung I reagirt nicht. Die Reaction tritt also erst bei den Dibromkörpern auf, falls sie keine Bromatome in der Metastellung besitzen. Die Verbindungen II bis V lagern sich langsamer um als die Tribromkörper. Innerhalb dieser beiden Classen wird die Umlagerung verzögert durch die Anwesenheit von Methyl (IV, V bezw. VII) und zwar nicht nur in Ortho- und Para-, sondern auch in Metastellung zum Diazoniumsticktoff. Sitzt Brom in Ortho-, so geht die Umlagerung rascher vor sich, als wenn es in Para-Stellung zum Diazoniumstickstoff steht.

Abspaltungen.

Pyrospaltungen hat W. Tischtschenko[1]) studirt. Methyläther lieferte in einer Verbrennungsröhre Formaldehyd, Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff:

$$CH_3—O—CH_3 : CH_2O; CH_4; CO; H_2.$$

Methyläthyl- und Methylpropyläther zerfielen in einer rothglühenden mit Porcellanscherben gefüllten Röhre hauptsächlich im Sinne folgender Gleichungen:

$$CH_3—O—C_nH_{2n+1} = CH_2O + C_nH_{2n+2}$$

$$CH_3—O—C_nH_{2n+1} = CH_4 + C_nH_{2n-1} . CHO$$

Aethyläther lieferte neben Grenzkohlenwasserstoffen hauptsächlich Aldehyd. Propyläther verhielt sich analog. Die vom Verfasser näher untersuchten Aluminiumalkoholate lieferten folgende Körper:

Aluminiummethylat $2 Al(OCH_3)_3 = Al_2O_3 + 3 CH_3—O—CH_3$.

Aluminiumäthylat: Aethylalkohol, Aethyläther, Aldehyd, Aethylen, ferner etwas Wasserstoff und Methan. — Aluminiumpropylat: Propylalkohol, Propyläther und etwas Aldehyd, daneben Propylen, Wasserstoff und Methan. Das Isopropylat lieferte Propylen, Isopropylalkohol und etwas Propyläther; das Trimethylcarbinolat analog den Ausgangsalkohol und Isobutylen:

$$[(CH_3)_3C . O]_3Al = Al_2O_3 + 3 (CH_3)_2C = CH_2.$$

C. A. Bischoff[2]) wies nach, dafs beim Zerfall der Phenoxyfettsäuren:

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31, 694, 784. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges 33, 928—937.

$$C_6H_5 . O-\underset{CH_3}{\overset{X}{C}}-COOH = C_6H_5 . OH + \underset{\| \atop CH_2}{\overset{X}{C}}-COOH$$

der Einflufs von X sehr deutlich zu Tage tritt. Ist X Wasserstoff, so destillirt die formulirte α-Phenoxypropionsäure ebenso wie ihr Homologes (C_2H_5 statt CH_3) unzersetzt. Auch die β-Phenoxypropionsäure (I)

$$\text{I. } C_6H_5 . O-CH_2-CH_2-COOH \quad \text{II. } C_6H_5 . O-CX\left(CH\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right).COOH$$

zerfällt nicht im Sinne obiger Gleichung. Ist X Wasserstoff, steht aber statt Methyl das Isopropylradical (II), so findet gleichfalls nur spurenweise Phenolbildung statt, sobald aber auch X zu Methyl wird (α-Phenoxyisobuttersäure), tritt die Spaltung in Phenol und Methacrylsäure ein.

S. Brussow[1]) mafs die Bildungsgeschwindigkeit von gasförmigen Olefinen bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali auf Monohalogenalkyle:

$$C_nH_{2n+1}Hl + KOH = KHl + H_2O + C_nH_{2n}.$$

Es ergab sich, dafs die Olefinbildung und die Reactionsgeschwindigkeit nicht so sehr von der primären, secundären oder tertiären Structur des Halogenalkyls abhängig ist, als vielmehr von der Zahl und von der Entfernung der Seitenketten vom Halogen, wie es Menschutkin auch für die Amine beobachtet hatte. Diese Verhältnisse werden durch folgende Zahlen illustrirt, die die „Maximalgeschwindigkeit" repräsentiren:

I. $J-C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ 4,00	II. $Br-C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ 2,50	III. $J-HC\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ 2,32.
IV. $(CH_3)_2CH.CH_2.J$ 1,42	V. $(CH_3)_2CH.J$ 1,42	VI. $CH_3.(CH_2)_2.J$ 1,00
VII. $CH_3.CH_2.J$ 0,83	VIII. $CH_3.(CH_2)_3J$ 0,5	IX. $(CH_3)_3CCl$ 0,60
	X. $(CH_3)_2CH . CH_2Cl$ 0,05	

Eine eigenthümliche hydrolytische Zersetzung des Chloressigsäuremethylesters hat J. Censi[2]) beobachtet. Der genannte Körper liefert nämlich beim Zusammentreffen mit kochendem Wasser Salzsäure, Essigsäure und Formaldehyd:

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 7; Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 129. — [2]) Bull. soc. ind. Mulhouse 70, 311.

$$\begin{array}{l} CH_2.Cl \\ | \\ CO.O.CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} = HCl + CH_2O + HO.CO.CH_3$$

Eine spaltende Wirkung des Phosgens, die mit der Hydrolyse grofse Aehnlichkeit hat und vielleicht mit der Ionisirbarkeit des Phosgens in Lösungen zusammenhängt, hat B. Kühn[1]) beobachtet. Die Acetylverbindungen des o-, m- und p-Amidobenzylpiperidins werden nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur gespalten:

$$2\,CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2.N:C_5H_{10} + COCl_2$$
$$= 2\,CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2.Cl + CO(N:C_5H_{10})_2.$$

Es entsteht also einerseits ein Benzylchloridderivat, andererseits ein Kohlensäureabkömmling. Die acetylirten Amidophenylpiperidine (I) zeigen diese Spaltungsreaction nicht, ebenso wenig das Benzoylpiperidin (II):

I. $CH_3.CO.NH.C_6H_4.N(:C_5H_{10})$ II. $C_6H_5.CO.N(:C_5H_{10})$.

Von den elektrolytisch durchgeführten Abspaltungen erwähnen wir aus einer Untersuchung von J. Petersen[2]) Folgendes:

Kaliumformiat liefert Kohlensäure durch anodische Oxydation, daneben Wasserstoff und wenig Sauerstoff:

$$2\,HCOOH = H_2 + 2\,HCOO; \quad 2\,HCOO + H_2O = 2\,HCOOH + O$$
$$2\,HCOOH + O_2 = 2\,H_2O + 2\,CO_2.$$

Kaliumacetat giebt neben Aether und Kohlensäure in geringer Menge Aethylen und Methylacetat; Propionat: Buten, Aethylpropionat und Aethylen; Butyrat liefert aufser den von Hamonet[3]) aufgefundenen Producten: Isopropylalkohol, Isopropylbutyrat, Hexan und wahrscheinlich Propylbutyrat. Isobutyrat giebt aufser Propylen: Isopropylalkohol, Isopropylisobutyrat und wenig Diisopropyl. Isovalerat: Diisobutyl, den Isovaleriansäureester des Trimethylcarbinols, etwas Isobutyraldehyd und Trimethylcarbinol, daneben ein Gemisch, in dem wenig Sauerstoff, 80 Proc. Wasserstoff, 6 bis 12 Proc. Isobutylen und 13 bis 15 Proc. Butylen enthalten sind. Normales Valerat giebt normales Oktan, Butylvalerianat, wenig Butylalkohol und Butyraldehyd; die Gase enthalten 15 Proc. Butylen neben 85 Proc. Wasserstoff und wenig Sauerstoff. Trimethylessigsäure liefert als Oel nur Paraffine, als Gase Wasserstoff (65 Proc.) und Isobutylen (35 Proc.), etwa 1 Proc. eines anderen Butylens und in der Lösung Trimethylcarbinol. Capronsäure endlich liefert Normaldekan, Amylcapronat, Amylalkohol, Amylen und Spuren eines Aldehyds. Von zweibasischen Säuren wurden als saure Kaliumsalze elektrolysirt:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2900. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 99, 295, 698. — [3]) Compt. rend. 123, 252.

Oxalsäure $(COOH)_2 = (COO)_2 + H_2$; $(COO)_2 = 2CO_2$
Malonsäure H_2; O_2; CO und CO_2
Bernsteinsäure H_2; O; CO_2; C_2H_4.

Die Menge des letzteren stieg bei zunehmender Concentration und Stromdichte erheblich:

Isobernsteinsäure O_2; H_2; wenig C_2H_4, CO; CO_2,
Pyroweinsäure neben Knallgas: CO_2 und C_3H_6.

Die Lösung enthielt primären und secundären Propylalkohol. Auch die Aethylmalonsäure lieferte beide Propylalkohole.

Additionen.

Da wir im Vorjahre [1]) an dieser Stelle J. Thiele's Theorie der ungesättigten Verbindungen erwähnt haben, so sei der Vollständigkeit wegen angeführt, dafs E. Knövenagel [2]) diese Theorie der Partialvalenzen im Lichte der Stereochemie discutirt hat, wozu er die Anschauungen Wunderlich's über Kohlenstoffbindung und das Wesen der Valenz heranzog. Die Bemerkungen Thiele's [3]) zu dieser stereochemischen Deutung lassen sich hier leider ebenso wenig im Auszuge wiedergeben, wie Knövenagel's Ausführungen.

Von Specialfällen führen wir in erster Linie die neueren Versuche an, die bezweckten, das bequem zugänglich gewordene Acetylen in andere Verbindungen durch Additionen überzuführen.

Hydrirung in Gegenwart von reducirtem Eisen, Kobalt, Kupfer und Platin erzielten P. Sabatier und J. B. Senderens [4]). Damit ist ein gewisser Ueberblick über die Wirkung der verschiedenen Metalle [5]) ermöglicht: Das Gemisch von Acetylen und Wasserstoff vereinigt sich sehr leicht nicht nur durch Nickel, sondern auch durch Kobalt, weniger leicht durch Kupfer und sehr schlecht durch Eisen.

N. Wittorf [6]) lagerte unterchlorige und unterbromige Säure an. Erstere erzeugt bei 75 bis 80°, wobei Explosionen vermieden werden müssen:

Dichloraldehyd $Cl_2CH.CHO$ und Dichloressigsäure $Cl_2CH.COOH$.

Analog wirkt unterbromige Säure. Das Allylen giebt mit unterchloriger Säure

$$CH_3.C:CH + 2HOCl = \text{I. } CH_3.CO.CHO + 2HCl; \quad \text{II. } Cl_2CH.CO.CH_3$$

Methylglyoxal (I) neben Dichloraceton (II).

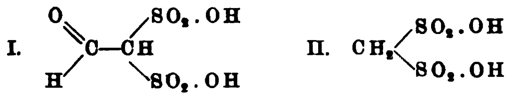
---

[1]) Jahrb. 9, 134 (1899). — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 311, 194. — [3]) l. c. 311, 241. — [4]) Compt. rend. 130, 1628, 1761; 131, 40, 187, 267. — [5]) Vergl. Jahrbuch 9, 134 (1899). — [6]) Journ. russ.-phys. chem. Ges. 32, 88.

E. Baud[1]) beobachtete, dafs trockenes reines Acetylen von Aluminiumchlorid im verschlossenen Gefäfse vollständig absorbirt wird. Beim Ueberleiten des Gases über erhitztes Aluminiumchlorid bilden sich sehr complicirte feste Körper, u. A.:

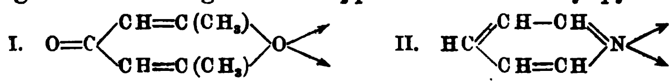
$$(C_{20}H_{15})_7 \cdot Al_2Cl_6 \ [?].$$

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[2]) liefsen sich ein Verfahren patentiren, nach welchem das Acetylen durch rauchende Schwefelsäure nicht in Methionsäure (II) übergeht, was schon bekannt war, sondern in ein Zwischenproduct, nämlich die bisher nur in Form einiger Salze bekannte Aethylaldehyddisulfosäure (I):



Dies gelingt, wenn man bei der Aufarbeitung des ursprünglichen Reactionsproductes Temperaturerhöhung und alkalische Reagentien vermeidet.

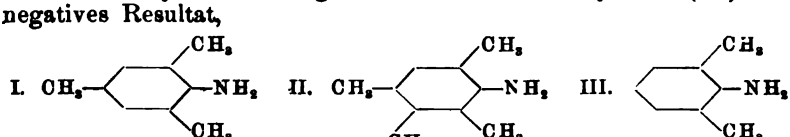
Zu den im Vorjahre[3]) erwähnten Additionen an die sauerstoffhaltigen Verbindungen vom Typus des Dimethylpyrons (I):



kamen neuerdings noch die von J. N. Collie und B. D. Steele[4]) entdeckten Perjodide, die eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den Perjodiden der Pyridinbasen (II) zeigen. Man erhält sie durch Zusatz von Jod in Jodwasserstoffsäure zu einer essigsauren Lösung der Pyronverbindung:

$(C_7H_8O_2)_2HJ.J_2$, orangefarbene Krystalle, Schmelzp. 112 bis 114°
$(C_9H_{12}O_2)_2HJ.J_2$, olivbraune, glänzende Krystalle, „ 126 bis 128°

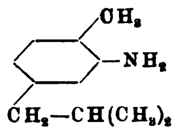
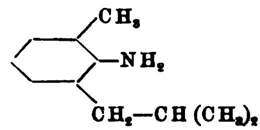
E. Fischer und A. Windaus[5]) stellten die Fälle zusammen, in denen sich der hemmende Einflufs von orthoständigen Methylen auf die Bildung quaternärer Ammoniumderivate des Benzols zeigt, den zuerst A. W. Hofmann [Mesidin (I), Tetra- (II) und Pentamethylamidobenzol[6])] beobachtet hat. Von den sechs Xylidinen ergab nur das v-Metaxylidin (III) ein negatives Resultat,



[1]) Compt. rend. 130, 1319. — [2]) D. R.-P. 106501. — [3]) Jahrb. 9, 136 (1899). — [4]) Chem. Soc. Journ. 77, 1114. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 345—352. — [6]) l. c. 5, 704, 718; 18, 1824.

indem die daraus entstehende tertiäre Base[1]) bei 100° sich nicht mehr mit Jodmethyl vereinigt.

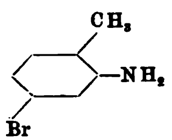
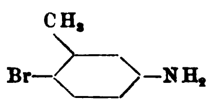
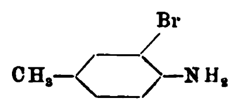
Der Einfluſs der Orthosubstituenten äuſsert sich auch bei der Bildung der secundären und tertiären Basen, wenn es sich um kohlenstoffreichere Alkyle handelt. So geht obiges Xylidin verhältniſsmäſsig schwer in die tertiäre Diäthylverbindung über und J. Effront[2]) hat gezeigt, daſs von den beiden Isobutyltoluidinen

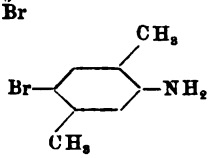
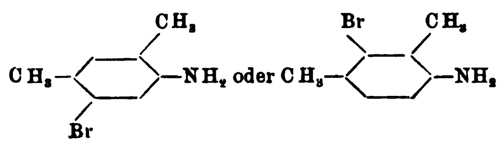
I.  II. 

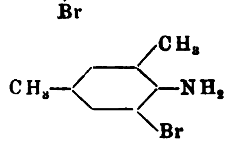
das erstere mit Jodmethyl ein quaternäres Ammoniumjodid liefert, das zweite selbst bei 150° nur sehr wenig angegriffen wird.

Die Beobachtungen bei den Xylidinen deuten darauf hin, daſs auch schon die Nachbarschaft von einem Methyl die Bildung des quaternären Ammoniumjodids verlangsamt.

Ferner haben E. Fischer und A. Windaus[3]) drei Bromtoluidine und drei Bromxylidine methylirt und dabei gefunden, daſs nur VI kein quaternäres Jodid liefert:

I.  II.  III. 

IV.  V. 

VI. 

Also auch Brom wirkt sterisch hindernd. Die Verbindung II wurde schon beim Kochen mit Soda und Jodmethyl in quaternäres Ammoniumjodid verwandelt: in ihr sind beide Orthostellen der Aminogruppe unbesetzt. Die übrigen Basen muſsten zur erschöpfenden Methylirung mit Jodmethyl und Magnesiumoxyd 20 Stunden im Rohre auf 100° erhitzt werden.

[1]) P. Friedländer, Monatsh. f. Chem. 19, 644. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2317, 2339, 2346. — [3]) l. c. 33, 1967.

Die Reaction zwischen Bromcyan und tertiären Aminen verläuft nach J. v. Braun[1]) stets in zwei Phasen:

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}\!\!>\!N + BrCN = \begin{matrix}R_1\\R_2\\R_3\end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix} \longrightarrow R_1Br + \begin{matrix}R_2\\R_3\end{matrix}\!\!>\!N{-}CN.$$

Das Mittelproduct liefs sich allerdings nur indirect nachweisen und zwar bei den aliphatischen Aminen und beim Chinolin. Die zweite Phase führt bei den offenen Aminen zu disubstituirten Cyanamiden und Bromalkyl, bei den Ringen (z. B. Chinolin) zu Körpern, die das Cyan am Stickstoff und das Brom am Kohlenstoff enthalten. Am heftigsten reagiren die rein aliphatischen Basen. In ätherischer Lösung scheint Tripropylamin etwas langsamer zu addiren als Methyldipropyl- und Aethyldipropylamin. Die aromatischen Amine mit einem Phenylrest reagiren schon viel langsamer, am energischsten noch das Dimethylanilin. Durch Vergröfserung der Alkylgruppen wird die Reaction träge und erreicht ihr Minimum beim Dipropylanilin. Diisopropylanilin soll energischer als die normale Verbindung reagiren. Methyldiphenyl-, Triphenylamin setzen sich überhaupt nicht mehr um, wohl aber wieder Tribenzylamin. Die zweite Frage, welches der Radicale abzuspalten ist, kann nach folgender Gesetzmäfsigkeit beantwortet werden: soweit Phenyl, Methyl, Aethyl und n-Propyl in Betracht kommen, wird stets das kleinere abgespalten.

R. Scholl und W. Nörr[2]) führen die Beobachtungen über die Addition des Bromcyans auf dynamische Ursachen zurück: Aethylbromid zeigt ein geringes Additionsbestreben an Diäthylanilin im Gegensatze zu Methylbromid an Dimethylanilin. Ebenso erscheint ihnen in Folge des sterischen Einflusses der Aethyle das Additionsproduct I schwieriger zu entstehen als II:

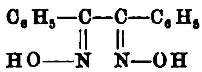
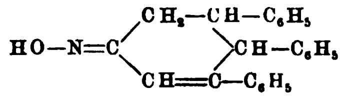
I. $C_6H_5 . N(C_2H_5)_2(CN)Br$ II. $C_6H_5 . N(CH_3)_2(CN)Br$.

Das o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyronoxim giebt aufser mit den im Vorjahre[3]) erwähnten Körpern noch „**Krystallverbindungen**" mit Glycerin (1 + 1), Aethylenglycol (1 + 2½), Benzol (1 + 1½), Tetrachlorkohlenstoff (1 + 2), Chinolin (1 + 2). Auch mit anderen Körpern scheinen Additionsproducte zu entstehen, doch schwanken die analytischen Daten sehr stark. Solche „Doppelverbindungen" versuchte ferner P. Petrenko-Kritschenko[4]) aus dem o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyronoxim darzustellen, doch nur das Essigsäurederivat liefs sich analysiren.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1438, 2728; vergl. R. Willstätter, l. c. 33, 1636. — [2]) l. c. 33, 1551. — [3]) Jahrb. 9, 187 (1899). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 744.

Weitere Doppelverbindungen sind beschrieben [1]) vom β-Benzildioxim (I) mit Aethylenglycol (1 + 1½), Glycerin (1 + ½), Benzol (1 + 1), Essigsäure (1 + 1½), Anilin (1 + 2), Pyridin (1 + 2), Aceton (1 + 1). V. Meyer und K. Auwers [2]) hatten bereits früher die Krystallalkoholverbindung entdeckt. Eine solche liefert auch das Ketoxim des Triphenyltetrahydrobenzols (II) [3]):

I.  II. 

mit 1 Mol. Alkohol, ferner mit 1½ Glycerin, 3 Essigsäure, 2 Anilin, 3 Aceton. Auch Diacetyldioxim addirt Pyridin (2 Mol.) und Aethylenglycol (½ Mol.).

Substitutionen.

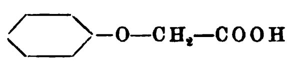
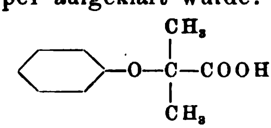
Von allgemeinem Interesse sind die Beobachtungen H. E. Armstrong's und E. W. Lewis' [4]) über den hindernden Einfluſs der Esterification auf die Substitution in Phenolen, die sich neuerdings auf die Reste:

Phenylsulfonyl $C_6H_5 . SO_2$; Benzylsulfonyl $C_6H_5 . CH_2 . SO_2$;
Camphersulfonyl $C_{10}H_{15}O . SO_2$; Pikryl $(NO_2)_3C_6H_2$

bezogen.

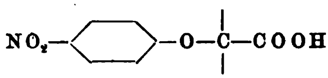
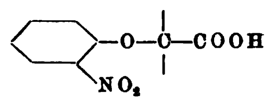
Alle diese schützen, wie dies früher für Benzoyl nachgewiesen war, wenn sie an Stelle des Hydroxylwasserstoffs treten, das Phenolderivat vor der Bromirung zum Tibromkörper. Der Einfluſs, den das Acetylradical ausübt, ist ähnlich dem des Methyls und Aethyls. Aehnlich dem Acetyl wirken ferner $C_6H_5.CO.CH_2$ uud $C_6H_5.CH_2.CO$. Sind in den Alkylen Verzweigungen vorhanden, wie z. B. im tertiären Butyl $(CH_3)_3C$— so scheint der Einfluſs ein anderer als bei den übrigen Alkyläthern, was weiter untersucht werden soll.

Einem ähnlichen Gedankengange entsprangen die Versuche C. A. Bischoff's [5]), bei denen der Einfluſs der Fettsäurereste auf die Nitrirung der Phenoxykörper aufgeklärt wurde:

I.  II. 

---

[1]) S. Petrenko-Kritschenko u. P. Kasanezky, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 855; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 287. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 712. — [3]) l. c. 26, 67. — [4]) Proc. Chem. Soc. 16, 157. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 935, 937.

III.  IV. 

Die Para- (III) und Ortho- (IV) substitution, die für Phenoxyessigsäure (I) schon bekannt war, tritt auch ein bei α-Phenoxypropionsäure. Für Phenoxyisobuttersäure (II) war es zweifelhaft, ob sich hier der Orthokörper IV bilden würde, da die Bildung desselben aus o-Nitrophenolnatrium und α-Bromisobuttersäureester im Gegensatze zu den anderen Bromfettsäureestern nicht gelingt. Es hat sich aber gezeigt, dafs die dreifache Verzweigung des an den Sauerstoff geketteten Säurerestes die Bildung des Orthonitrokörpers nicht stört.

Von speciellen Fällen seien folgende hervorgehoben.

Die Substitution des Imidwasserstoffs im Phtalimid durch **Chlor** und **Brom**:

$$C_6H_4(CO)_2NH \longrightarrow C_6H_4(CO)_2NCl \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CO.OR\\NH.CO.OR\end{cases}$$

erzielten J. Bredt und H. Hof[1]) durch Einwirkung von Chlor bezw. Brom auf die Kalium- oder Natriumverbindung des Phtalimids. Natriumalkoholat verwandelte die Chloryl- und Bromylverbindung in Carboxanthranilsäuredialkylester. Aus ihnen wurden die sauren Ester und schliefslich das Isatosäureanhydrid dargestellt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\NH.CO.OR\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CO-O\\NH-CO\end{cases}$$

Der Ersatz der Amidogruppe durch Chlor gelingt nach E. Jochem[2]) bei Amidosäuren der Fettreihe glatt, wenn man dieselben in concentrirter Salzsäure löst bezw. suspendirt und concentrirte Natriumnitritlösung zutropfen läfst. Aus aromatischen Aminosäuren, die die NH_2-Gruppe im Kern enthalten, konnten die gechlorten Producte nicht erhalten werden, wohl aber aus solchen mit dem Aminorest in der Seitenkette. Unter anderem ging auf diese Weise Eieralbumin in Chlorbernsteinsäure, Glycocoll in Chloressigsäure über:

$$HO.CO.CH_2.NH_2 + HCl + HONO = N_2 + 2H_2O + HO.CO.CH_2.Cl.$$

Bromirung erzielten A. Edinger und P. Goldberg[3]) bei den fettaromatischen Kohlenwasserstoffen mittelst Bromschwefel.

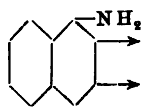
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 21. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 118. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2883.

Es entstanden nur kernsubstituirte Monoproducte (I) in Ausbeuten von 85 bis 95 Proc. Einzig das Durol lieferte ein Diproduct:

$$Br\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 \qquad Br_2C_6(CH_3)_4.$$

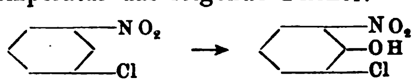
Mittelst Jodschwefel[1]) gelang ferner eine glatte **Jodirung** des Benzols und seiner Homologen, wobei auch das Durol nur den Monokörper lieferte.

Die **Hydroxylirung** der α-Naphtylaminderivate vollziehen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[2]), indem sie die betreffenden Körper mit wässeriger schwefliger Säure oder deren Salzen erwärmen und die dabei entstehenden Verbindungen durch Alkali zersetzen; dieses treibt Ammoniak aus und liefert an die Stelle der Aminogruppe den Hydroxylrest. Vorzügliche Ausbeute geben die Derivate des α-Naphtylamins, in denen die β_1- und β_2-Stellungen frei sind:



weniger gute diejenigen, in denen diese Stellen besetzt sind.

A. Wohl hat sich ein Verfahren patentiren[3]) lassen, nach welchem die aromatischen Nitrokohlenwasserstoffe durch fein vertheilte Aetzalkalien direct hydroxylirt werden. Nitrobenzol liefert dabei im Wesentlichen o-Nitrophenol neben wenig p-Nitrophenol. Anstatt im trockenen Zustande kann der Nitrokörper auch in Lösung von Benzol mit dem gepulverten Aetzkali verrührt werden; so liefert m-Nitrochlorbenzol schon bei gewöhnlicher Temperatur das folgende Phenol:



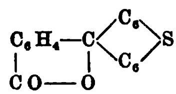
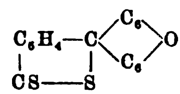
Die oben im Capitel „Nomenclatur“ erwähnten Schwefelverbindungen R. Meyer's haben nicht allein für die Frage der Fluorescenz und die nach der chromophoren Natur des Schwefels Interesse, sondern zeigen auch einige bemerkenswerthe allgemeinere Beziehungen[4]):

1. In den Körpern der Fluoresceïngruppe liefs sich der Sauerstoff des Pyronringes durch Schmelzen mit Alkalisulfid gegen **Schwefel** austauschen (1); die Reaction scheint an die Anwesenheit von Hydroxylgruppen, bezw. an den sauren Charakter der betreffenden Körper gebunden zu sein.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2875. — [2]) D. R.-P. 109122. — [3]) D. R.-P. 116790. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2575.

2. Phosphorpentasulfid substituirte den Lacton- und Ketonsauerstoff durch Schwefel (2), während der Pyronsauerstoff unberührt blieb:

1.  2. 

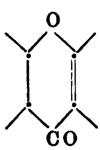
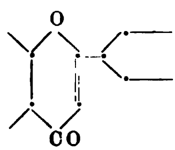
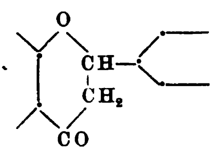
Diese Reaction erfolgte gerade leicht an hydroxylfreien Körpern.

3. Der in den Pyronring eingetretene Schwefel ist in demselben aufserordentlich fest gebunden, dagegen wird der Schwefel des Thiolactonringes und der Thioketogruppe sehr leicht wieder rückwärts durch Sauerstoff substituirt.

Die **Oximirung** des o- und p-Nitrotoluols erzielen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[1]) durch Combination von Salpetrigsäureester und Natriumalkoholat:

$$NO_2 . C_6H_4 . CH_3 + O:N . O . R + Na . O . R$$
$$= 2\,ROH + NO_2 . C_6H_4 . CH:N . O . Na.$$

Das Xanthen (I), seine Derivate, ferner die Flavonderivate (II) verhalten sich gegen Hydroxylamin indifferent:

I.  II.  III. 

Die Passivität der Carbonylgruppe des γ-Pyronringes verschwindet, wenn man die gezeichnete Doppelbindung aufhebt und zu den Flavanonen (III) übergeht (St. v. Kostanecki[2]).

Oxydationen.

Aus den Studien von C. Engler über Activirung des Sauerstoffs[3]) seien hier die Schlufsfolgerungen kurz wiedergegeben: Die Autoxydationsvorgänge sind eine Folge der ungesättigten Natur des Autoxydators oder des Vorhandenseins labiler Wasserstoffatome in demselben, wobei folgende Fälle unterschieden werden:

[1]) D. R.-P. 107095. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1483. — [3]) l. c. 33, 1090—1111.

I. Der Sauerstoff lagert sich an ungesättigte Körper an und bildet Peroxyde: Triäthylphosphin, Terpentinöl, Hexylen etc.

II. Der Sauerstoff vereinigt sich mit labil gebundenem Wasserstoff des Autoxydators zu Wasserstoffsuperoxyd, der dabei entstehende Rest des Autoxydators nimmt sofort eine weitere Molekel Sauerstoff auf unter Bildung eines Peroxyds: Benzaldehyd, wahrscheinlich Palladiumwasserstoff.

III. Der Sauerstoff verbindet sich mit labilem Wasserstoff des Autoxydators zu Wasserstoffperoxyd; der Rest ist nicht weiter oxydabel und bleibt als solcher einzeln oder gepaart erhalten. Er kann, wie bei den kaustischen Alkalien und Erdalkalien, ebenfalls ein Superoxyd sein, oder nicht: Hydroxylamine, Phenole, Hydrazokörper.

Für die Theorie der Oxydationsvorgänge sind ferner zwei Versuchsreihen von G. v. Georgievics und L. Springer[1]) von Interesse. Einmal ist die Beschleunigung, die Oxalsäure bei der Oxydation des Indigo durch Chromsäure hervorruft, proportional der Menge der Säure, so dafs also ihre Wirkung eine katalytische ist. Citronensäure, Weinsäure, Salicylsäure, Glycerin, Alkohol, Benzoësäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Essigsäure und Ameisensäure äufsern eine ähnliche, aber weit schwächere katalytische Wirkung. Bei der Oxydation der Oxalsäure selbst durch Permanganat spielte gleichfalls die Katalyse eine Rolle: die ersten Tropfen Chamäleon werden langsamer entfärbt, als die folgenden. Die Autoren führen dies darauf zurück, dafs das entstehende Mangansulfat beschleunigend wirkt, indem es sich mit Permanganat zu Mangansuperoxyd umsetzt, das dann im Verein mit der Schwefelsäure das eigentliche Oxydationsmittel ist.

Ehe wir die Oxydationsproducte der einzelnen Körperclassen besprechen, wollen wir einen Blick werfen auf die Wirkungen der elektrolytischen Oxydationsmittel, die fortwährend sich auch in technischen Kreisen des gröfsten Interesses erfreuen, und auf die Erfolge, die mit dem sogen. Caro'schen Reagens erzielt worden sind.

O. Dony-Hénault[2]) fand, dafs in saurer Lösung aus Alkohol nur Aldehyd, nicht aber Essigsäure durch anodische Oxydation gebildet wird. Bei Spannungen unter 1,66 Volt entspricht die Bildung des Aldehyds dem Faraday'schen Gesetz. Aethylschwefelsäure entsteht nur bei höherem anodischen Potential, bei noch höherer Spannung bildet sich etwas Essigsäure. Methylalkohol liefert an der Anode keinen Formaldehyd. Der Vergleich der elektrolytischen Oxydation mit der

[1]) Monatsh. f. Chem. 21, 413. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 533.

chemischen unter Verwendung von Oxydationsmitteln von gleichem Potential ergab, dafs Ferricyankalium Alkohol weder in saurer noch neutraler, sondern nur in alkalischer Lösung oxydirt, und zwar zu Essigsäure. Bleidioxyd oxydirt in schwach alkalischer Lösung zu Aldehyd und nur in sehr geringem Mafse zu Essigsäure. Auch durch Kupferoxyd in sehr schwach alkalischer Lösung wird nur Aldehyd erzeugt. Diese Resultate bestätigen die Analogie zwischen chemischen und elektrochemischen Oxydationsmitteln.

Ein Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bade hat sich Fr. Darmstädter[1]) patentiren lassen. Es soll die bekannte Regeneration der Chromsäure dadurch mit der Oxydation eines organischen Körpers verbunden werden, dafs man z. B. Lösungen von 4 bis 5 Proc. Chromoxyd und 20 bis 25 Proc. Schwefelsäure verwendet. Die Stromdichte kann zwischen 0,5 bis 5 Amp. pro Quadratdecimeter variirt werden. Es geht hierbei Aethylalkohol in Aldehyd, Anthracen in Anthrachinon, Naphtalin in Phtalsäure über. Unlösliche Substanzen werden zweckmäfsig in einem von dem Elektrodenraume, z. B. durch ein Filtertuch oder Sieb getrennten Theile des elektrolytischen Bades untergebracht.

Mit der elektrolytischen Oxydation fetter Alkohole haben sich K. Elbs und O. Brunner[2]) beschäftigt. Dabei wurden Lösungen in 5- bis 10proc. Schwefelsäure verwendet; als Anode dienten blankes Platin, platinirtes Platin oder Bleisuperoxyd. Methylalkohol gab bei einer Stromdichte D_{100} von 3,75 Amp. auf 100 qcm bei 30°, blanker Platinanode, 16proc. Lösung über 80 Proc. Stromausbeute an Formaldehyd. Die Concentration der Schwefelsäure war ohne Einflufs. Temperaturerniedrigung verringerte die Aldehydbildung und steigerte die Bildung von Kohlenoxyd und Ameisensäure:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O; \quad 2\,CH_3OH \longrightarrow CO; \quad HCOOH.$$

An der platinirten Anode war die Aldehydbildung geringer noch kleiner am Bleisuperoxyd. Letzteres führt vorwiegend zu Kohlensäure. Bei der Oxydation des Aethylalkohols war an der blanken Platinanode Essigsäure Haupt-, Aldehyd Nebenproduct. Kohlenoxyd trat nicht auf. Noch mehr trat die Bildung des Aldehyds zurück beim Propylalkohol: CO und CO_2 fehlten ganz, Propionsäure war das Hauptproduct:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . OH \longrightarrow CH_3 . CH_2 . CO . OH.$$

Isopropylalkohol lieferte neben Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure bis zu 70 Proc. Aceton:

---

[1]) D. R.-P. 109012; Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 131. — [2]) l. c. 6, 604.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH . OH \longrightarrow CH_3—CO—CH_3.$$

Gährungsamylalkohol endlich ging hauptsächlich in Isovaleriansäure über, Isovaleraldehyd trat wenigstens bei gröfseren Stromdichten nicht auf. —

Ueber die Natur des Caro'schen Reagenses, dessen Verhalten zu Aldehyden und Ketonen sie genauer[1]) studirt haben, äufsern sich A. v. Baeyer und V. Villiger dahin, dafs das wirksame Princip des Körpers nichts Anderes ist als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoffsuperoxyd, da man eine ähnlich wirkende Flüssigkeit erhält, wenn man concentrirte Schwefelsäure zu einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd giefst, oder sie mit Natrium- oder Baryumsuperoxyd versetzt. Die dabei entstehende „Caro'sche Säure" wird als ein Analoges der Bleikammerkrystalle aufgefafst:

$$H—O—\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}—O—OH \qquad C_6H_5—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—OH \qquad H—O—OH$$

Die Formeln lassen die Beziehungen zum Benzoylwasserstoffsuperoxyd und zum Wasserstoffsuperoxyd selbst klar ersehen. Die neuen Namen der Peroxyde haben wir oben im Abschnitt „Nomenclatur" bereits erwähnt. Auf anderem Wege hergestellte Abkömmlinge des Wasserstoffperoxyds werden uns später noch bei der Uebersicht über die neuen Repräsentanten der sauerstoffhaltigen Körper im speciellen Theile dieses Berichtes beschäftigen.

Aus Formaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd und schwefelsaurem Ammoniak entsteht ein Abkömmling des Diformalperoxydhydrats[2]):

$$3\,\begin{matrix} CH_2 & \!\!—O——O—\!\! & CH_2 \\ \backslash OH & & HO/ \end{matrix} + 2NH_3 = 6H_2O + N \begin{matrix} /CH_2—O—O—CH_2\backslash \\ —CH_2—O—O—CH_2— \\ \backslash CH_2—O—O—CH_2/ \end{matrix} N.$$

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt dieses Hexamethylentriperoxyddiamin in Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd.

Acetaldehyd giebt mit Caro'scher Säure bei 0° ein Oel, das sich durch Erwärmen und Wiederabkühlen in eine sehr flüchtige Krystallmasse verwandeln läfst, die unter 100° schmilzt und beim Schlagen oder Erhitzen sehr heftig explodirt. Oel und Krystalle dürften den folgenden Derivaten des

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 124, 858, 1569, 2479. — [2]) Legler, l. c. 14, 602; 18, 3743; Liebig's Ann. d. Chem. 217, 383; vergl. Nef, l. c. 298, 292, 328.

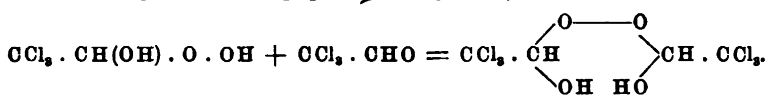
Chlorals entsprechen. Das Dichloralperoxydhydrat (I):

I. $CCl_3 . CH(OH) . O . O . (OH)CH . CCl_3$ II. $CCl_3 . CH(OH) . O . OH$

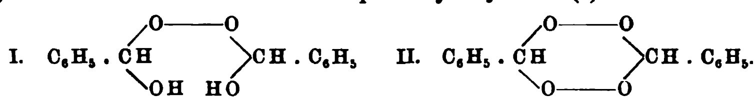
bildet sich direct aus Chloral und Wasserstoffsuperoxyd, bequemer erhält man es durch Anwendung der Caro'schen Säure. Es krystallisirt in Blättern oder Tafeln, schmilzt bei 122°, wobei zugleich Zersetzung unter starker Gasentwickelung stattfindet. Mit Aether entsteht eine „Krystallätherverbindung".

Das Chloralhydroperoxyd (II) scheint eine syrupöse Masse zu sein, die bei längerem Verweilen im Vacuum in das Hydrat (I) übergeht:

$$CCl_3 . CHO + H_2O_2 \rightleftarrows CCl_3 . CH(OH) . O . OH$$



Vom Benzaldehyd deriviren zwei Körper. Den einen hat Nef[1]) aus Benzaldehyd mittelst reinen Wasserstoffsuperoxyds dargestellt. Es ist das Dibenzalperoxydhydrat (I):



Die II. Verbindung, das Dibenzaldiperoxyd, wird aus Wasserstoffsuperoxyd, Alkohol, Schwefelsäurehydrat und Benzaldehyd gewonnen. Sie stellt Prismen oder Nadeln dar, die bei 202° unter Gasentwickelung schmelzen. Aufser diesen Verbindungen existiren noch zwei:

III. $C_6H_5 . CO . O . O . CO . C_6H_5$ IV. $C_6H_5 . CO . O . OH$.

Das Benzoylsuperoxyd (III) kann man nach v. Pechmann und Vanino[2]) aus Benzoylchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge darstellen. Durch Natriumalkoholat erleidet es eine halbseitige Spaltung:

$$C_6H_5 . CO . O . O . CO . C_6H_5 + Na . O . C_2H_5 = C_6H_5 . CO . O . C_2H_5 + C_6H_5 . CO . O . O . Na.$$

Dem Natriumsalz liegt die obige Säure IV zu Grunde, auf die wir unten bei den Sauerstoffverbindungen zurückkommen. Hier interessirt uns noch die Theorie[3]) über die Oxydation des Benzaldehyds, die v. Baeyer und Villiger experimentell bewiesen haben und zwar I. durch quantitative Bestimmung des auf-

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. **298**, 292. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1510. — [3]) Vergl. hierzu Engler, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1103; Bach, Moniteur scientifique 1897, S. 485; Nef, Liebig's Ann. d. Chem. **298**, 280.

genommenen Sauerstoffs; II. durch den Nachweis, dafs sich vorübergehend Benzoylwasserstoffsuperoxyd bildet; III. dadurch, dafs ein Gemisch von je einem Molekulargewicht Benzaldehyd und Benzoylwasserstoffsuperoxyd (IV) sich bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten in reine Benzoësäure verwandelt. Diese Theorie lautet nun: Bei der Oxydation des Benzaldehyds an der Luft verbindet sich eine Molekel mit einer Molekel Sauerstoff zu Benzoylwasserstoffsuperoxyd. Dieses oxydirt eine zweite Molekel Aldehyd zu Benzoësäure, indem es selbst zu Benzoësäure reducirt wird:

$$C_6H_5 . CHO + O_2 = C_6H_5 . CO . O . OH$$
$$C_6H_5 . CO . O . OH + C_6H_5 . CHO = 2 C_6H_5 . COOH$$
$$\text{Verhältnifs: } 2 C_6H_5 . CHO : O_2.$$

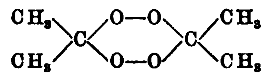
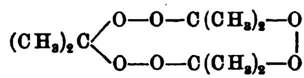
Ist ein anderer Körper zugegen, der vom Benzoylwasserstoffsuperoxyd leichter oxydirt wird als Benzaldehyd, wie z. B. Indigotinctur, so giebt jede Molekel des Peroxyds die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an den Indigo ab, indem es selbst zu Benzoësäure reducirt wird:

$$C_6H_5 . CHO + O_2 = C_6H_5 . CO . O . OH$$
$$C_6H_5 . CO . O . OH + \text{Indigo} = C_6H_5 . COOH + \text{oxydirtes Indigo}$$
$$\text{Verhältnifs: } C_6H_5 . CHO : O_2.$$

Drittens endlich, wenn man einen Körper hinzusetzt, der das gebildete Benzoylwasserstoffsuperoxyd in einen indifferenten Körper (Benzoylacetylsuperoxyd) verwandelt, so nimmt jede Molekel Benzaldehyd eine Molekel Sauerstoff auf:

$$C_6H_5 . CHO + O_2 = C_6H_5 . CO . O . OH$$
$$C_6H_5 . CO . O . OH + CH_3 . CO . O . CO . CH_3 = CH_3 . COOH + C_6H_5 . CO . O . O . CO . CH_3.$$
$$\text{Verhältnifs: } C_6H_5 . CHO : O_2.$$

Auch die Ketone wurden mittelst Caro's Säure oxydirt. Damit begann bekanntlich im Vorjahre[1]) diese Arbeit. Das bei 132 bis 133° schmelzende Acetonsuperoxyd scheidet sich so rasch aus, dafs man diese Methode zum Nachweis des Acetons benutzen kann. Die Reaction gelang noch bei einem Gehalte von 5 Thln. Aceton in 100 Thln. Alkohol. Dem Körper kommt wahrscheinlich die Formel I:

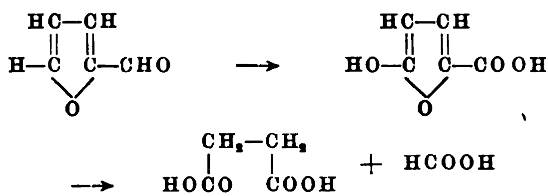
I.  II. 

zu, während das von Wolffenstein[2]) aus Aceton erhaltene Superoxyd vom Schmelzp. 94° sich als trimeres erwies, also möglicher

[1]) Jahrb. 9, 146 (1899). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2265.

Weise den Neunerring II enthält. Concentrirte Schwefelsäure führt das obige Diacetondiperoxyd (I) in eine stechend riechende Persäure über, die zwar von Natriumcarbonat nicht, wohl aber von Natronlauge aufgenommen wird. Aehnliche Persäuren scheinen sich direct aus dem Diäthyl- und Dipropylketon[1]) durch Caro's Reagens zu bilden. Im Allgemeinen bilden sich aus Ketonen drei Classen von Substanzen: einfache Superoxyde, polymerisirte Superoxyde und Lactone. Letztere wurden neuerdings aus Methylcyklohexanon, aus Menthon, aus Suberon erhalten und in ihren Derivaten näher beschrieben[2]).

Auf Furfurol wirkt Caro's Reagens, wie C. F. Crofs, E. J. Bevan und J. F. Briggs[3]) mittheilen, so ein, dafs eine Oxybrenzschleimsäure entsteht, die dann in Bernsteinsäure und Ameisensäure zerfällt:



Das Caro'sche Oxydationsmittel, das bekanntlich Anilin zu β-Phenylhydroxylamin oxydirt:

$$C_6H_5 . NH_2 \longrightarrow C_6H_5 . NH . OH$$

führt endlich auch aliphatische Aminbasen in die Oxime über:

$$R . CH_2 . NH_2 \longrightarrow R . CH : N . OH.$$

Die aromatischen Jodverbindungen:

$$C_6H_5 . J \longrightarrow C_6H_5 . JO_2$$

werden fast quantitativ in die Jodokörper verwandelt. E. Bamberger und A. Hill[4]) haben diese Reaction auch auf die drei Jodtoluole ausgedehnt.

Nach C. F. Crofs, E. J. Bevan und Th. Heiberg[5]) oxydirt Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferrosulfat Acetylen zu Essigsäure und Acetaldehyd, Benzol zu Phenol, Brenzcatechin (Hauptproduct) und Hydrochinon.

Wie man Methan zu Methylalkohol und Formaldehyd oxydiren kann, hat G. Glock[6]) angegeben. Der Kohlenwasserstoff, der beim Ueberleiten seiner Mischung mit Luft über glühendes Platin bekanntlich Ameisensäure giebt, soll bei Verwendung milder

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 125, 2483. — [2]) l. c. 33, 860. — [3]) l. c. 33, 3132. — [4]) l. c. 33, 533; vergl. C. Willgerodt, l. c. 33, 853. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2015. — [6]) D. R.-P. 109014.

wirkender Contactmassen wie Kupfer, Asbest, Bimsstein auch die niederen Oxydationsstufen liefern. Analoges wurde für das Aethan patentirt [1]).

Wir müssen dieses Capitel noch durch den Hinweis auf einige Oxydationen an stickstoffhaltigen Resten erweitern.

Wasserstoffsuperoxyd erzeugt aus Dipropylamin das Dipropylhydroxylamin:

$$(C_3H_7)_2NH \longrightarrow (C_3H_7)_2N{-}OH; \qquad (C_3H_7)_3N \longrightarrow (C_3H_7)_3N{=}O$$

aus Tripropylamin das Tripropylaminoxyd. Letzteres zerfällt beim Erhitzen im Vacuum in Propylen und Dipropylhydroxylamin:

$$\underset{\overset{\|}{O}}{(C_3H_7)_2N}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 = CH_2{=}CH{-}CH_3 + (C_3H_7)_2N{-}OH.$$

L. Mamlock und R. Wolffenstein [2]) haben mit dieser Reaction den Abbau eines tertiären Amins zu einem secundären verwirklicht. Während die seither bekannt gewordenen asymmetrisch disubstituirten Hydrazine bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd Tetrazone liefern:

$$\begin{matrix}X\\X\end{matrix}\!\!>N{-}NH_2 + O_2 + H_2N{-}N\!\!<\!\!\begin{matrix}X\\X\end{matrix} = 2\,H_2O + \begin{matrix}X\\X\end{matrix}\!\!>N{-}N{=}N{-}N\!\!<\!\!\begin{matrix}X\\X\end{matrix}$$

geben die as-Dibenzylhydrazine in Berührung mit dem genannten Oxydationsmittel quantitativ ihren Stickstoff ab und liefern die Dibenzylkörper:

$$\begin{matrix}C_6H_5\,.\,CH_2\\C_6H_5\,.\,CH_2\end{matrix}\!\!>N\,.\,NH_2 + 2\,HgO = N_2 + H_2O + Hg_2O + \begin{matrix}C_6H_5\,.\,CH_2\\|\\C_6H_5\,.\,CH_2\end{matrix}$$

Im Uebrigen schliefsen sich aber die Dibenzylhydrazine ganz den anderen asymmetrischen disubstituirten Hydrazinen an, indem sie mit Aldehyden glatt Hydrazone (I), mit salpetriger Säure Dibenzylnitrosamin (II) geben:

$$\text{I.}\ R_2N\,.\,N{=}CH\,.\,X \qquad\qquad \text{II.}\ R_2N\,.\,NH\,.\,NO$$ [3]).

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dafs Benzylhydrazin nach Beobachtungen von A. Wohl und C. Oesterlin [4]) bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Stickstoffentwickelung Dibenzyl liefert:

$$2\,C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,NH\,.\,NH_2 \longrightarrow C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5.$$

J. Schmidt [5]) brachte eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitrosoverbindungen, die auf der elektrolytischen Oxydation von Ketoximen beruht. Vermuthlich handelt es sich hierbei um

---

[1]) D. R.-P. 109015. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 159. — [3]) M. Busch und C. Weifs, l. c. 33, 2701. — [4]) l. c. 33, 2740. — [5]) l. c. 33, 871.

eine Wirkung des bei der Elektrolyse nascirenden Stickstoffsuperoxyds, welches nach R. Scholl[1]) bekanntlich aus Ketoximen Pseudonitrole erzeugt:

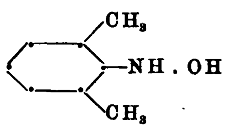
$$4\,\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=N-OH + 3\,N_2O_4 = 2\,H_2O + 2\,NO + 4\,\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix}$$

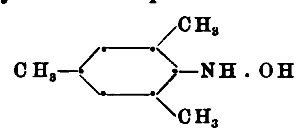
Neben dem festen Propylpseudonitrol V. Meyer's entsteht bei der Elektrolyse des Acetonoxims bei Anwesenheit von Schwefelsäure noch eine ölige, sehr leicht zersetzliche Nitrosoverbindung. Die elektrolytische Oxydation des Acetoxims eignet sich auch zu Demonstrationszwecken, wobei man in einer Platinschale als Anode bei 0,5 bis 0,8 Amp. und 3,5 bis 4 Volt schon nach wenigen Minuten die Blaufärbung des ursprünglich farblosen Elektrolyten beobachten kann.

Ueber die Oxydation wässeriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff:

$$C_6H_5\,.\,NH\,.\,OH \longrightarrow C_6H_5\,.\,NO \longrightarrow C_6H_5\,.\,\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{N-N}\,.\,C_6H_5$$

hat E. Bamberger[2]) berichtet. Das primäre Oxydationsproduct ist in jedem Falle das Nitrosoaryl, welches sich secundär mit unverändertem Hydroxylaminkörper zur Azoxyverbindung umsetzt. Die zweite Phase tritt meist sehr rasch ein. Nur sterische Hindernisse, wie bei den orthodimethylirten Körpern:





können die Bildung von Azoxykörpern verhindern. In theoretischer Beziehung ist von Interesse, dafs sich bei diesen Luftoxydationen Wasserstoffsuperoxyd bildet und dafs der Procefs durch Hydroxylionen u. a. dahin geändert wird, dafs Nitrokörper entstehen.

L. Rügheimer[3]) leitete in eine verdünnte Lösung von Nitrosophenylhydrazin die aus Arsentrioxyd und Salpetersäure entwickelten Gase ein und erhielt Diazobenzolnitrat:

$$\underset{\displaystyle NH_2}{C_6H_5-N-NO} \longrightarrow \underset{\displaystyle N}{C_6H_5-N-O-NO_2}$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 508. — [2]) l. c. 33, 113—122; vergl. l. c. 33, 273, 3193. — [3]) l. c. 33, 1718.

Reductionen.

Als Uebergang vom vorigen Abschnitt mögen zwei Reactionen dienen, bei denen die eine Gruppe einer Verbindung auf Kosten einer anderen derselben Molekel oxydirt bezw. reducirt wird.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning liefsen sich ein Verfahren patentiren[1]), nach welchem aus o- und p-Nitrobenzylalkohol der entsprechende Amidobenzaldehyd gemäfs folgender Gleichung erhalten werden kann:

$$2\,NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . OH + Na_2S = 2\,NH_2 . C_6H_4 . CHO + Na_2SO_4.$$

Die Verwandlung des o-Nitrotoluols in Anthranilsäure:

$$NO_2 . C_6H_4 . CH_3 = NH_2 . C_6H_4 . COOH$$

ist von Wichtigkeit, seit die Anthranilsäure für die Indigosynthese begehrt wurde. Schon früher hatte Greif[2]) o-Nitrotoluol durch Einträufeln von Brom in Dibromanthranilsäure übergeführt und letztere durch Natriumamalgam zu Anthranilsäure reducirt. Hayduck[3]) gewann geringe Mengen Anthranilsäure durch Verschmelzen von o-Amido-p-toluolsulfosäure mit festem Kali:

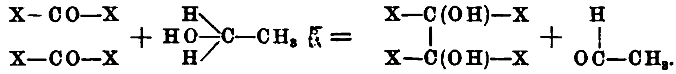
$$\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} \!\!> C_6H_3 . SO_3H + 3\,KOH = 6\,H + K_2SO_4 + NH_2 . C_6H_4 . COOK,$$

wobei der frei werdende Wasserstoff das Sulfat theilweise zu Sulfit reducirte. Neuerdings haben L. Preufs und A. Bing eine Combination beider Methoden studirt[4]). Am besten gelingt die Reaction, wenn man 1 Thl. o-Nitrotoluol mit 1 Thl. KOH und $^1/_2$ Thl. H_2O fünf Stunden unter Rückflufs kocht. Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[5]) kann die Ausbeute an Anthranilsäure gesteigert werden durch Steigerung der Concentration des alkoholischen Kalis und nachträgliche Behandlung des Säuregemisches mit Reductionsmitteln, z. B. Schwefelammonium.

Bei den chemischen Lichtwirkungen, die G. Ciamician und P. Silber[6]) studirten, spielen die Reductionsvorgänge eine bedeutende Rolle. Durch Ketone geht nämlich der als Lösungsmittel verwendete Alkohol in Aldehyd über, wenn die Lösungen dem Lichte ausgesetzt werden. Dabei entsteht aus Acetophenon, schwerer und langsamer als bei Benzophenon, das entsprechende Pinakon[7]):

---

[1]) D. R.-P. 106 509. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 288. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 172, 207. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 385. — [5]) D. R.-P. 114 839. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2911. — [7]) Vergl. Oechsner de Coninck und Devrien, Compt. rend. 130, 1768.



Die Reduction des Kohlenoxyds und des Kohlensäureanhydrids zu Kohlenstoff wird nach einem A. Frank[1]) ertheilten Patent erzielt durch Verwendung von Acetylen. Das Gasgemisch wird entweder durch erhitzte Röhren geleitet oder unter Druck der Einwirkung des elektrischen Funkens unterworfen:

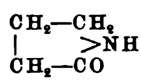
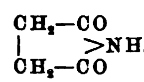
$$C_2H_2 + CO = H_2O + 3\,C$$
$$2\,C_2H_2 + CO_2 = 2\,H_2O + 5\,C$$

An Stelle des Acetylens kann man auch Carbide der alkalischen Erden oder anderer Metalle bei erhöhter Temperatur (200 bis 250°) benutzen:

$$CaC_2 + CO = CaO + 3\,C.$$

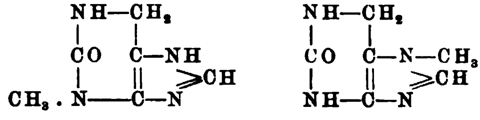
Das sich ausscheidende Kohlenpulver ist natürlich frei von allen theerigen Bestandtheilen und soll zur Herstellung feinster Druckerschwärze und als Ersatz für chinesische Tusche verwendet werden.

Eine ausführlich von J. Tafel geschilderte Vervollkommnung seines elektrolytischen Reductionsverfahrens[2]) ermöglichte es diesem Forscher gemeinschaftlich mit M. Stern[3]) folgende Pyrrolidonkörper darzustellen:

Pyrrolidon  aus Succinimid .

Isopropylpyrrolidon aus Isopropylsuccinimid,
Aethylpyrrolidon aus Acetylpyrrolidon,
p-Tolylpyrrolidon aus p-Tolylsuccinimid. —

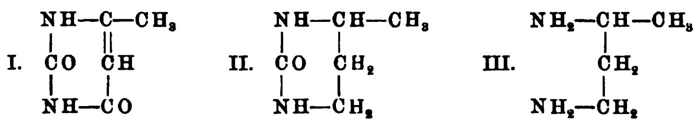
Wie das Caffeïn und Theobromin[4]) kann man nach J. Tafel und A. Weinschenk[5]) auch 3-Methylxanthin und Heteroxanthin in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch reduciren, wobei dem Desoxytheobromin analoge Körper entstehen:



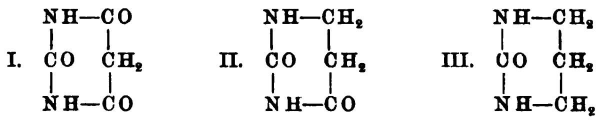
Ferner liefert bei analoger Behandlung Methyluracil I den Methyltrimethylenharnstoff II[6]):

---

[1]) D. R.-P. 112416. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2209—2224. — [3]) l. c. 33, 2225. — [4]) l. c. 32, 68, 3194; vergl. D. R.-P. 108577. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3369. — [6]) l. c. 33, 3378.



Daneben entstand ein stark basischer Körper, der auch durch Spaltung des Körpers II durch Säuren erhältlich war und sich als das der Formel III entsprechende 1-3-Diaminobutan, mithin als ein Isomeres des Putrescins erwies. Auch die Barbitursäure = Malonylharnstoff (I) liefs sich in verdünnt schwefelsaurer Lösung sehr glatt reduciren[1]). Dabei entstanden zwei Körper:



von denen der eine (II) als Hydrouracil angesehen werden mufs, während der andere (III) sich als identisch erwies mit dem von E. Fischer und Koch[2]) durch Erhitzen von Trimethylendiamin und Diäthylcarbonat dargestellten Trimethylenharnstoff. —

Besonders reichlich wurde im letzten Jahre die Nitrogruppe reducirenden Einflüssen ausgesetzt.

L. Henry[3]) gelangte von den Nitroalkoholen aus durch Reduction mit Zinn und Salzsäure zu den Aminoalkoholen:

$$O_2N . C_nH_{2n} . OH \longrightarrow H_2N . C_nH_{2n} . OH,$$

die früher E. Straufs[4]) aus den Isonitrosoketonen dargestellt hatte. Alle diese Aminoalkohole sind mehr oder weniger dicke Flüssigkeiten von fischigem Geruch und sehr hygroskopisch.

Durch hydroschweflige Säure hat P. Goldberger[5]) Nitrokörper, die noch saure oder basische Gruppen enthalten, sehr glatt reducirt, indem er Zinkstaub in die Disulfitlösung des zu reducirenden Körpers eintrug. Bei neutralen Körpern, wie Nitro- oder Dinitrobenzol, versagte die Reaction. Die Ausbeuten waren sehr gut:

80 Proc. p-Amidophenol aus p-Nitrophenol,
77 „ p-Phenylendiamin aus p-Nitroanilin,
90 „ Anthranilsäure aus o-Nitrobenzoësäure.

Von den beiden isomeren Nitrodimethylacrylsäureestern[6]) wurde der eine, sogenannte α-Ester, mit verschiedenen Reductionsmitteln behandelt. L. Bouveault und A. Wahl[7]) fanden, dafs er

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3383. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 232, 224. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3169. — [4]) l. c. 33, 2829. — [5]) Oesterr. Chemiker-Ztg. 3, 470. — [6]) Compt. rend. 131, 687, 748. — [7]) l. c. 131, 1211.

durch Zinn und Salzsäure, durch Stannochlorid in alkoholischer und salzsaurer Lösung zu Dimethylacrylester (I) reducirt wird, dafs

$$(CH_3)_2C : C\begin{cases} NO_2 \\ CO_2 . C_2H_5 \end{cases}$$

$$\longrightarrow \quad \text{I. } (CH_3)_2C : CH . CO_2 . C_2H_5 \quad \text{II. } (CH_3)_2C : CH . NO_2$$

Natrium und feuchter Aether ihn zu Nitroisobutylen (II) spalten. Dagegen liefert Aluminiumamalgam den Amidoester:

$(CH_3)_2C : C(NH_2) . CO_2 . C_2H_5$ Siedep. 93—95° bei 18 mm.

Ehe wir die verschiedenen Modificationen der elektrolytischen Reduction der Nitrogruppe beschreiben, wollen wir noch auf einen Fall der Reduction hinweisen, bei dem es sich um die reducirende und hydrirende Wirkung eines Fermentes des Organismus handelt. E. Abelous und E. Gérard, die früher[1]) nachgewiesen hatten, dafs in den meisten thierischen Organen ein lösliches Ferment enthalten ist, das Nitrate in Nitrite verwandelt, zeigten nunmehr[2]), dafs dieses Ferment auch Nitrobenzol in Anilin verwandelt. Zum Versuch diente ein klarer chloroformhaltiger Auszug von Pferdeniere.

Nitrokörper durch elektrolytische Reduction glatt ohne Bildung von Nebenproducten in die entsprechenden Amine überzuführen, ist bisher noch nicht gelungen. Nach dem der Firma C. F. Böhringer u. Söhne[3]) ertheilten Patent wird dies erreicht durch Anwendung von Zinnkathoden oder durch Zusatz einer geringen Menge eines Zinnsalzes, am besten Zinnchlorür zum Kathodenelektrolyten bei Anwendung indifferenter Kathoden, wie z. B. solcher aus Platin, Blei, Kohle oder Nickel. Man arbeitet am besten bei sehr hoher Stromdichte, bis zu 1800 Amp. pro Quadratmeter, einer Badspannung von ca. 6,8 Volt und unter Abkühlung des Kathodenraumes. Die Reduction ist beendet, sobald sich Wasserstoff entwickelt. An Stelle des Zinns lassen sich auch andere Metalle[4]), wie Kupfer, Eisen, Blei, Chrom und Quecksilber, verwenden. Beschrieben ist die Reduction des Nitrobenzols unter Beigabe von Kupferchlorür zum Kathodenelektrolyten, in welchem das Nitrobenzol durch einen rasch rotirenden Rührer in steter Suspension gehalten wird.

Während m-Nitroanilin bei der Reduction einen Azokörper giebt, entstehen nach A. Rhode[5]) aus o- und p-Nitroanilin die entsprechenden Diamine, und zwar in beiden Fällen in so guter Ausbeute, dafs das elektrolytische Verfahren sich zur präparativen Darstellung eignet. —

[1]) Compt. rend. 129, 56, 164, 1023. — [2]) l. c. 130, 420. — [3]) D. R.-P. 116 942. — [4]) D. R.-P. 117 007. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 328.

Man kann aber auch das p-Nitroanilin in einen Azoxykörper verwandeln, wenn man nach H. Sonneborn[1]) das p-Nitroacetanilid verwendet und die Lösung stets neutral hält. Die Ausbeute beträgt 30 bis 40 Proc., daneben entstehen 50 bis 60 Proc. des Diacetyl-p-diaminobenzols.

Während seither Phenylhydroxylamin nur bei der Reduction in saurer Lösung beobachtet wurde, haben F. Haber und C. Schmidt[2]) dasselbe nunmehr auch in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung von Nitrobenzol und Chlorammonium durch elektrolytische Reduction in einer Stromausbeute von 38 Proc. gewonnen.

Azobenzol ist leicht in vorzüglicher Ausbeute elektrolytisch aus Nitrobenzol darstellbar:

$$2\, C_6H_5 . NO_2 \longrightarrow C_6H_5 . N : N . C_6H_5.$$

Dagegen fehlte ein gleich brauchbares elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Azoxybenzol. W. Löb[3]) zeigte nun, dafs durch Suspension des Nitrobenzols in wässerigen Alkali- oder Alkalisalzlösungen die Entstehung des Azobenzols vermieden und als einziges Reductionsproduct Azoxybenzol gewonnen werden kann. Derselbe Forscher gab ferner die günstigsten Bedingungen an, um elektrolytisch

$$\underset{\text{Azobenzol}}{C_6H_5 . N_2 . C_6H_5} \quad \text{in} \quad \underset{\text{Benzidin}}{NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . NH_2},$$

Nitrobenzol in Azobenzol und Benzidin, Nitrobenzol in Azoxybenzol und dieses in Benzidin zu verwandeln. Bei diesen Reactionen wurden Ausbeuten von 80 bis 90 Proc. der Theorie erzielt.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen sind dem Genannten[4]) und der Chemischen Fabrik vorm. Weiler-Ter-Meer[5]) patentirt worden.

Hydrolyse.

Die Spaltungen von homo- und heterokatenen Gebilden, die sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers vollziehen, sind noch lange nicht genügend erforscht, um eine gewisse Gesetzmäfsigkeit ableiten zu können. E. Erlenmeyer[6]) wies neuerdings theoretisirend auf die Analogien hin, die durch gleiche Verkettungs-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 609. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 271. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2329. — [4]) D. R.-P. 116467. — [5]) D. R.-P. 116871. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 62, 145.

art bei verschiedenartigen Verbindungen hervorgerufen werden, so z. B. die

„schwere Sprengbarkeit“ bei	$CH_3 . CH_2 . O . CH_2 . CH_3$ $CH_3 . CH_2 . NH . CH_2 . CH_3$
„leichtere“ bei	$CH_3 . CO . O . CH_2 . CH_3$ $CH_3 . CO . NH . CH_2 . CH_3$
„noch leichtere“ bei	$CH_3 . CO . O . CO . CH_3$ $CH_3 . CO . NH . CO . CH_3$

Es müfste nunmehr durch Messungen der indirecte Einflufs der an der Spaltung selbst nicht betheiligten Molekularbestandtheile festgestellt werden.

L. Lederer[1]) hat sich eine Beobachtung patentiren lassen, nach welcher Phenoxacetsäuren und ihre Homologen durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder durch Schmelzen mit Alkalien unter Abspaltung des Glycolrestes in Phenole übergehen (I), während die alkoxylirten Phenoxacetsäuren bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure (gewöhnliche Temperatur oder 100°) merkwürdiger Weise nur die sonst so fest gebundene Alkylgruppe verlieren, den Säurerest aber behalten (II):

$$\text{I.}\quad C_6H_5{-}O{-}CH_2{-}COOH + HOH = C_6H_5{-}OH + HO{-}CH_2{-}COOH$$

$$\text{II.}\quad CH_3{-}O{-}C_6H_4{-}O{-}CH_2{-}COOH + HOH = HO{-}C_6H_4{-}O{-}CH_2{-}COOH + CH_3OH.$$

Verkettungen.

Von allgemeinem Interesse ist die Verwendbarkeit des Dimethylsulfats als Alkylirungsmittel, welche F. Ullmann und P. Wenner[2]) und die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation[3]) vorschlagen. Erstere sind der Ansicht, dafs Dimethylsulfat in allen Fällen das Jodmethyl ersetzen kann, aber meistens noch bedeutend rascher und besser als dieses reagirt. Letztere gewinnt den Körper so, dafs rauchende Schwefelsäure bei mittlerer Temperatur mit Methylalkohol in Reaction gebracht und das Reactionsgemisch der Rectification im Vacuum unterworfen wird: 200 g Alkohol geben 260 g Dimethylester. In Folge des hohen Kochpunktes (188°) kann man die Methylirung immer in offenen Gefäfsen vornehmen. Vorläufig ist die Methylirung von aromatischen Aminen, Phenolen (Anwesenheit von Alkali), aromatischen Sulfosäuren (als Natriumsalze ver-

[1]) D. R.-P. 108241. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2476. — [3]) D. R.-P. 113239.

wendet), Chinolinen und anderen Basen studirt worden. Ueber die Gefährlichkeit des Methylsulfates vergl. Capitel Theer- und Farbenchemie.

Ehe wir zu den einzelnen Verkettungstypen übergehen, müssen wir auf eine sehr eigenthümliche Beobachtung von M. Gomberg[1]) hinweisen. Man hat seither stets gefunden, dafs bei abnormem Verlaufe von Verkettungen als „Ausweichproducte" im Sinne C. A. Bischoff's entweder ungesättigte Derivate entstanden, oder sich die nascirenden Reste unter einander verbanden, namentlich war dies der Fall, wenn die Verkettung auf der Bildung von Halogensalzen beruhte:

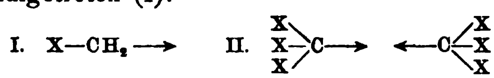
normal: $X{-}CH_2{-}Br + Na{-}Y = NaBr + X{-}CH_2{-}Y$

" $2\,X{-}CH_2{-}Br + 2\,Na = 2\,NaBr + X{-}CH_2{-}CH_2{-}X$

abnorm: $2\,X{-}CH_2{-}Br + 2\,Na{-}Y = 2\,NaBr + X{-}CH_2{-}CH_2{-}X + Y{-}Y$

" $2\,X{-}CH_2{-}Br + 2\,Na = 2\,NaBr + 2\,X{=}CH_2$

in keinem Falle aber war etwa der des Halogens beraubte Rest als solcher aufgetreten (I):



Vom Standpunkte des Stereochemikers kann man allerdings erwarten, dafs in besonderen Fällen auch ein solcher Rest einmal als einziges „Ausweichproduct" übrig bleiben müfste, nämlich dann, wenn die Haftenergie des Halogens entsprechend gering, die Verkettungsschwierigkeiten dagegen entsprechend grofs sind, z. B. bei Besetzung aller X-Stellen (II) durch solche Reste, die sich in Folge ihres eigenen Raumantheils der gegenseitigen Annäherung der Complexe im Sinne der Pfeile widersetzen: Bischoff's Collisionen. Ob die Beobachtung Gomberg's als erster Fall obiger Voraussicht anzusehen ist, mag dem Urtheil des Lesers überlassen bleiben. Gomberg erhielt nämlich, als er auf Chlor- bezw. Bromtriphenylmethan mit Natrium oder Zink wirkte, nicht das normale Product, das Hexaphenyläthan:

$$2\,(C_6H_5)_3CBr + 2\,Na = 2\,NaBr + (C_6H_5)_3C\,.\,C(C_6H_5)_3,$$

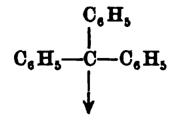
sondern in Folge der Mitwirkung der Luft ein Superoxyd:

$$(C_6H_5)_3C\,.\,O\,.\,O\,.\,C(C_6H_5)_3.$$

Als nun die Luft beim Versuche sorgfältigst ausgeschlossen wurde, ergab es sich, dafs die klar filtrirte Lösung einen ungesättigten Kohlenwasserstoff enthält, der als krystallinischer Kuchen bei 60° noch nicht schmolz, sich in Gegensatz zu dem formulirten Superoxyd leicht in Benzol, ferner in Schwefelkohlen-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3150.

stoff löste, aber weniger leicht in Tetrachlorkohlenstoff. Als eine concentrirte Lösung desselben drei bis vier Wochen stehen blieb, schieden sich einige grofse, durchsichtige Krystalle ab. Als aber der Versuch gemacht wurde, dieselben zu isoliren und mit Petroleumäther zu waschen, war schon vor Beendigung der Operation die zur Bildung des obigen Superoxyds nöthige Menge Sauerstoff absorbirt worden. Ebenso leicht nimmt dieses Gebilde, das den ersten Fall von dreiwerthigem Kohlenstoff darstellen würde:



Chlor, Brom und Jod auf, mit Kohlenmono- und -dioxyd aber vereinigt sich dieses „Triphenylmethyl“ nicht. Ob ein solches wirklich vorliegt, müssen weitere Experimente entscheiden.

1. C—→ ←—C.

An Versuchen, das Methylen zu isoliren, hat es bekanntlich nicht gefehlt. Stets aber waren bei solchen Reactionen Verkettungen eingetreten. Noch neuerdings fand V. Thomas[1]), dafs Methylenjodid (22 Proc.), mit Quecksilber (40 Proc.) 10 bis 12 Stunden auf 190 bis 200° im Rohr erhitzt, neben Mercurijodid ein Gemenge von Methan und Aethan im Verhältnifs $CH_4 : 2\,C_2H_6$ liefert.

V. Grignard[2]) verwendet zur Synthese von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen eine neue metallorganische Verbindung des Magnesiums, die sich z. B. aus Jodmethyl nach der Gleichung:

$$CH_3J + Mg = CH_3 . Mg . J$$

bildet. Setzt man zu der ätherischen Lösung dieser eine graue, krystallinische, hygroskopische Masse darstellenden Verbindung eine Molekel eines Aldehyds oder Ketons, so erfolgt unter lebhafter Reaction die Bildung einer anderen Magnesiumverbindung, aus der durch angesäuertes Wasser der entsprechende secundäre oder tertiäre Alkohol in Ausbeuten von ca. 70 Proc. dargestellt werden kann:

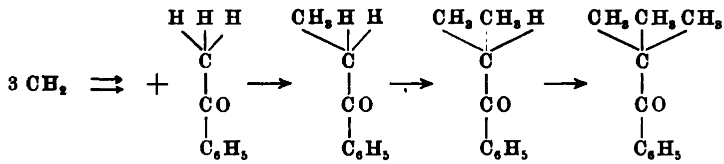
$$CH_3 . Mg . J + R . CHO = R . CH(CH_3) . O . Mg . J$$
$$R . CH(CH_3) . O . Mg . J + H_2O = R . CH(OH) . CH_3 + Mg . J . OH.$$

Bei Anwendung ungesättigter Aldehyde oder Ketone, bei welchen die Doppelbindung der CO-Gruppe benachbart ist, ist

[1]) Bull. soc. chim. 23, 49. — [2]) Compt. rend. 130, 1322.

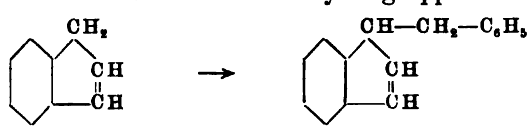
der entstehende Alkohol manchmal unbeständig und spaltet beim Destilliren Wasser ab, so dafs ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht.

J. U. Nef[1]) fand, dafs Ketone und Phenylacetylen durch Alkylhaloïde und gepulvertes Aetzkali mit der gröfsten Leichtigkeit alkylirt werden, während dies bei Gegenwart von Alkohol bekanntlich nicht im geringsten geschieht. Jodmethyl liefert so mit Acetophenon bei 100° in glatter Weise der Reihe nach mono-, di- und trimethylirtes Acetophenon, was Nef auf die Reaction des intermediären Methylens zurückführt:



Aceton wurde bei Temperaturen von 100 bis 140° ganz glatt der Reihe nach in mono-, zwei isomere di-, in tri-, tetra- und pentamethylirtes Aceton verwandelt.

In ähnlicher Weise gelang W. Marckwald die Alkylirung des Indens[2]). Der Charakter der Methylengruppe im Inden:



ist ja ähnlich wie beim Fluoren und Cyclopentadien[3]) ein solcher, dafs dies Radical hier „Ketonreactionen" zeigt.

H. Hofer[4]) beschäftigte sich mit der Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen. Brenztraubensaures Kali lieferte hauptsächlich Essigsäure, Kohlensäure und wenig Diacetyl:

$$CH_3.CO.CO.O + OH = CO_2 + CH_3.CO.OH$$

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CO.O \\ CH_3.CO.CO.O \end{matrix} = 2\,CO_2 + \begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ CH_3.CO \end{matrix}$$

Wesentlich besser reagirte in letzterem Sinne die Lävulinsäure, aus der sich das 2,7-Octandion zu etwa 50 Proc. erhalten liefs:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.O \\ CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.O \end{matrix} = 2\,CO_2 + \begin{matrix} CH_3.CO.CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_3.CO.CH_2.CH_2 \end{matrix}$$

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 310, 318. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1504. — [3]) J. Thiele, l. c. 33, 666, 850; W. Wislicenus, l. c. 33, 771. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 650; Elektrochem. Zeitschr. 7, 145.

Daneben entstand auch hier reichlich Essigsäure. Aus einem Gemisch von brenztraubensaurem (1 Mol.) und essigsaurem Kalium (3 Mol.) bildete sich neben Diacetyl Aceton (I):

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3.CO.CO.O \\ CH_3.CO.O \end{matrix} = 2\,CO_2 + \begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ CH_3.CH_2.CH_2 \end{matrix}$$

aus Pyruvat und Butyrat das Methylpropylketon (II). Letzteres entstand auch aus Lävulinat und Acetat. Endlich wurde noch Pyruvat und Lävulinat combinirt:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CO.O \\ CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.O \end{matrix} = 2\,CO_2 + \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO.CH_2.CH_2 \end{matrix}$$

die das 1,5-Hexandion lieferten. Bei diesen Versuchen wurde meist eine Stromstärke von 1,5 bis 2 Amp. und eine Spannung von 16 bis 20 Volt angewendet, das zu spaltende Kalisalz bezw. Gemisch befand sich im Anodenraume, während der Kathodenraum mit Kaliumcarbonatlösung gefüllt war.

2. C⟶ ⟵O⟶ ⟵C.

Da eine leichte Aetherbildung bei Carbinolgruppen nicht gerade häufig ist, verdient mitgetheilt zu werden, dafs nach O. Fischer[1]) die Farbbase des Malachitgrüns schon beim Kochen ihrer holzgeistigen Lösung in den Methyl-, durch Erhitzen mit Alkohol auf 110 bis 120° in den Aethyl-, durch Benzylalkohol bei 140 bis 170° in den Benzyläther übergeführt wird:

$$\begin{matrix} [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C.C_6H_5 \\ | \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} C_7H_7 \\ | \\ HO \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C.C_6H_5 \\ | \\ O.C_7H_7 \end{matrix}$$

Verdünnte Schwefelsäure spaltet den Benzylalkohol wieder ab.

W. A. Davis, der verschiedene β-Naphtolderivate ätherificirte[2]), z. B. Bromnaphtol durch Erhitzen mit Methylalkohol, fand, dafs der Einflufs der Radicale im Kern auf die Verätherung und andererseits der Einflufs der Verätherung auf die Substitution im Kern reciprok sind.

In weiterer Verfolgung des Einflusses von Kettenzweigen und von Substituenten auf den Procefs:

$$X{-}O{-}Na + BrC(a, b).CO.OC_2H_5 = NaBr + X{-}O{-}C(a, b).CO.OC_2H_5$$

sind im Anschlufs an die Alkohole[3]) ($X = C_nH_{2n+1}$) nunmehr

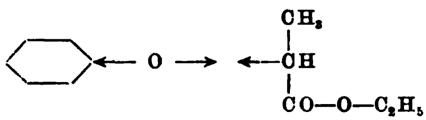
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3356; vergl. Liebig's Ann. d. Chem. 206, 132. — [2]) Chem. Soc. Journ. 77, 33. — [3]) Jahrb. 9, 156 (1899).

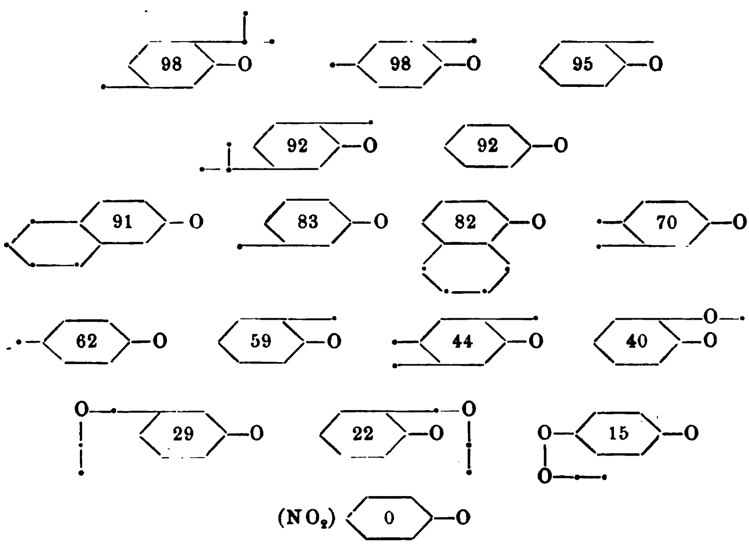
die ein- und zweiwerthigen Phenole[1]) studirt worden. Bei den 96 quantitativ verfolgten Umsetzungen der Natriumsalze einwerthiger Phenole ergab sich für die vier α-Bromfettsäureester stets das Umsetzungsverhältnifs:

$$\begin{matrix} a = H \\ b = CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix} > \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \begin{matrix} H \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Die „Scala“ für den ersten Ester, den α-Brompropionsäureester:



ist nach einstündigem Kochen in Ligroin vom Siedeintervall 65 bis 70° durch die folgenden in die Formel eingeschriebenen „Verkettungsprocente“ charakterisirt:



Die Muttersubstanz, das Phenol, gehört zur besten Classe: 92 bis 98, wozu auch noch das β-Naphtol zu rechnen ist, die im Carvacrol, Thymol, o-Kresol-, m-Xylenol vorhandene Besetzung einer Orthostelle deprimirt nach Obigem absolut nicht. Bei der zweiten Classe, etwa 70 bis 83 Proc. Umsetzung, sowie

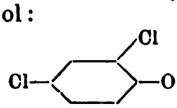
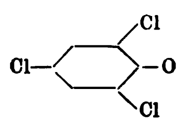
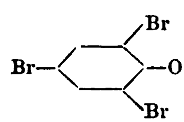
[1]) C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 925—939, 1249—1277, 1386—1407, 1591—1611, 1668—1692.

bei dem Paare 62 und 59 kann man nichts aus analoger Structur folgern — dagegen stimmt es mit allen sonstigen Erfahrungen, dafs das trimethylirte Product, das Pseudocumol (44), unter allen alkylirten Phenolen das ungünstigste ist. Mit Rücksicht auf 59 und 44 kann man daher auch nicht direct von einem günstigen Einflufs des Orthosubstituenten sprechen. Liegen also bei diesen Phenolen mit Kohlenwasserstoffresten die Verhältnisse ganz anders als bei den homologen und isomeren Alkoholen, so zeigen sich deutliche deprimirende Einflüsse sauerstoffhaltiger Reste beim Guajacol (40), bei den drei Oxybenzoësäureestern (15 bis 29) und besonders bei den Nitrophenolen. Dafs letztere, die ja in ihrem Charakter den Säuren nahestehen, das Natrium festhalten, war bekannt. Neu aber ist der kolossale Unterschied der Ortsisomeren und der Einflufs der Seitenketten in den Fettsäureestern, wie ihn folgende Tabelle zeigt:

	Propion	Butter	Isobutter	Isovaler
Orthonitrophenol . . .	99 Proc.	35 Proc.	11 Proc.	12 Proc.
Meta	97 „	97 „	97 „	95 „
Para	92 „	42 „	18 „	15 „

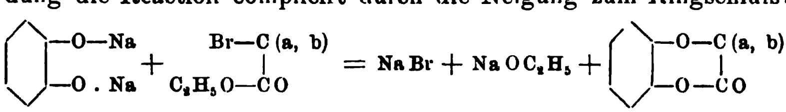
Wie man sieht, ist auch hier wie in anderen Substitutionsfällen ein Zusammengehen von Ortho und Para und ein Abweichen von Meta deutlich ersichtlich; letzteres begünstigt enorm.

Das Dichlor(I)-phenol, das Trichlor(II)- und Tribrom(III)-phenol:

I.  II.  III. 

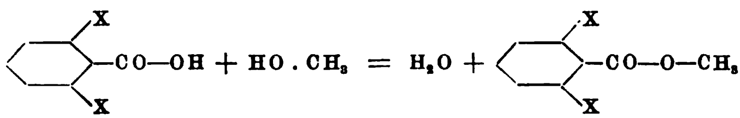
konnten wenigstens mit Chloressigester glatt verkettet werden, während Trinitrophenol natürlich gar keine Umsetzung ergab.

Was die zweiwerthigen Phenole: Brenzcatechin, Resorcin, Orcin und Hydrochinon betrifft, so wird bei der Orthoverbindung die Reaction complicirt durch die Neigung zum Ringschlufs:

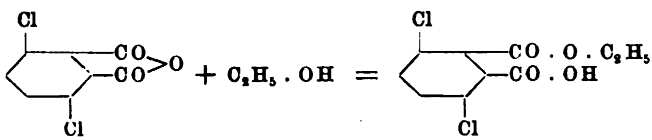


im Uebrigen wirkt günstig auf die Verkettung die Parastellung im Hydrochinon. Die specifischen Einflüsse der Alkyle (a und b) im Fettäureester sind hier verhältnifsmäfsig gering und treten eigentlich deutlich nur beim Brenzcatechin hervor, wobei Propion am günstigsten, Isovaler am ungünstigsten erscheint.

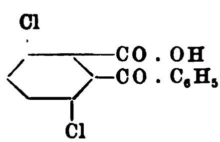
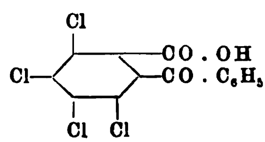
Die V. Meyer'sche Regel über Esterbildung aromatischer Säuren führt bekanntlich das Ausbleiben der Reaction:



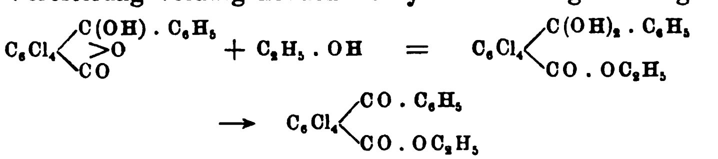
auf die Besetzung der beiden Orthostellen zurück. Die Reaction wird dabei in salzsaurer alkoholischer Lösung vorgenommen. Ausnahmen zeigten die tetrahalogenirten Phtalsäuren. Ebenso verhält sich die neuerdings von C. Gräbe[1]) studirte 3,6-Dichlorphtalsäure. Man kann bei diesen zweibasischen Säuren dies mit V. Meyer und R. Wegscheider so erklären, dafs man annimmt, die concentrirte Schwefelsäure bezw. der Chlorwasserstoff erzeuge zunächst Säureanhydride, die durch Alkohol aufgespalten werden:



Der neutrale Ester entsteht dann nur sehr schwierig bei directer Esterification. Nun hat es sich aber weiter ergeben, dafs auch einbasische Säuren unter Umständen leicht direct esterificirbar sind, trotz besetzter Orthostellen. Dahin gehören die 3,6-Dichlorbenzoylbenzoësäure (I) und die Tetrachlorbenzoylbenzoësäure (II), die schon in der Kälte fast quantitativ esterificirt werden:

I.  II. 

Gräbe hält auch bei diesen Gebilden die Annahme einer der Veresterung vorausgehenden Anhydridbildung für möglich:



3. C← S→ ←C.

Während Natriummalonester bekanntlich durch Jod zu Acetylentetracarbonester verkettet wird:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2026.

$$2\,CH_2(COOR)_2 \longrightarrow (COOR)_2CH{-}CH(COOR)_2$$

führt die Anwendung von Brom und Schwefelkohlenstoff zur Bildung eines schwefelhaltigen Verkettungsproductes, das nach G. Wenzel[1]) vielleicht die folgende Formel besitzt:

$$(ROCO)_2CH{-}CS{-}S{-}CS{-}CH(COOR)_2$$

4. C⟶ ⟵N⟶ ⟵C.

Die besonders für die Farbstoffchemie wichtige Methylirung von Basen kann aufser durch das am Anfange dieses Capitels erwähnte Dimethylsulfat auch mittelst Formaldehyd erreicht werden, wenn man ein Wasserstoff lieferndes Mittel, wie Zinkstaub und Salzsäure, verwendet. M. Prud'homme[2]) methylirte so das Fuchsin, das einfachste Rhodamin u. a.

Nach einem Patent von C. F. Böhringer u. Söhne[3]) kann man auch Harnsäuren direct mittelst Formaldehyd methyliren, wenn man für die Gegenwart eines Reductionsmittels sorgt:

$$R:N\,.\,CH_2(OH) + H_2 = R:N\,.\,CH_3 + H_2O.$$

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning[4]) alkyliren primäre, secundäre und tertiäre Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe durch Einwirkung der Alkylester aromatischer Sulfosäuren:

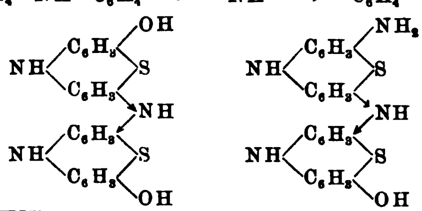
$$CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,SO_2\,.\,O\,.\,C_2H_5 + C_6H_5\,.\,NH_2$$
$$= CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,SO_3H + C_6H_5\,.\,NH\,.\,C_2H_5.$$

Das Verfahren von H. R. Vidal[5]) zur Darstellung von Diphenylaminderivaten gründet sich auf weitere[6]) Verwendungen des Phosphams:

$$4\,C_6H_5\,.\,OH + PN_2H = H_3PO_4 + 2\,NH\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}$$

Es wurden durch entsprechende Combinationen u. a. folgende Verkettungen erzielt:

$$HO\,.\,C_6H_4 \longrightarrow NH \longleftarrow C_6H_4\,.\,OH$$
$$HO{-}C_6H_4{-}NH{-}C_6H_4 \longleftarrow NH \longrightarrow C_6H_4{-}NH{-}C_6H_4{-}OH$$



u. ä.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2041. — [2]) Bull. soc. chim. 23, 69. — [3]) D. R.-P. 105345. — [4]) D. R.-P. 112177. — [5]) D. R.-P. 106823. — [6]) D. R.-P. 64346.

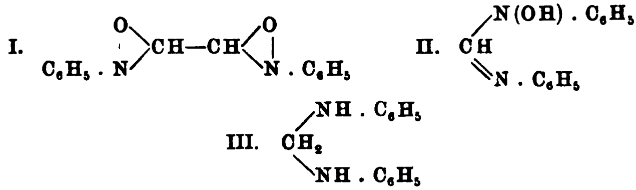
Das Methylendiphenylhydroxylamin entsteht auf zwei Wegen, aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd:

$$CH_2O + \begin{matrix} HN(OH) . C_6H_5 \\ HN(OH) . C_6H_5 \end{matrix} = H_2O + CH_2 \begin{matrix} \diagup N(OH)\ C_6H_5 \\ \diagdown N(OH) . C_6H_5 \end{matrix}$$

und aus Diazomethan:

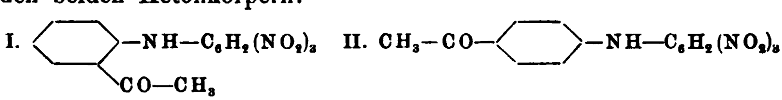
$$CH_2N_2 + 2\,HN(OH) . C_6H_5 = CH_2 < [N(OH) . C_6H_5]_2 + N_2 + H_2.$$

Das Methylenderivat wandelt sich in Lösung in den N-Phenyläther des Glyoxims (I) um:



Die Anhydrisirung liefert das Diphenyloxyformamidin (II), welches auch durch Oxydation des Methylendianilins (III) entsteht[1]).

Die stereochemischen Beobachtungen E. Wedekind's[2]) über das Verhalten von Picrylchlorid zu aromatischen Basen beziehen sich auf o-, m-, p-Nitranilin, o-, m-, p-Aminobenzoësäure, o-, m-, p-Chloranilin, m- und p-Aminophenol, o- und p-Aminoacetophenon und o-Aminobenzaldehyd. Das Ergebnifs war, dafs die Nitrogruppe allein die Fähigkeit besitzt, die Metastellung sterisch zu bevorzugen; die übrigen Substituenten: COOH, Cl, OH, CH_3CO, CHO zeigen die Reihenfolge p > m > o. Die Unterschiede sind verhältnifsmäfsig gering, nur die Nitrogruppe in der Orthostellung ruft eine starke Depression der Verkettungsausbeute hervor. Von den beiden Ketonkörpern:



entsteht der erstere in leidlicher, der zweite in fast theoretischer Ausbeute. Letzterer giebt auch leicht ein Phenylhydrazon, ersterer reagirt mit Phenylhydrazin überhaupt nicht.

Ferner wurden untersucht secundäre Basen: Methyl-, Aethyl-, Benzylanilin, Piperidin, Diphenylamin und Carbazol. Die vier ersten liefern die normalen Verkettungsproducte (I):

---

[1]) E. Bamberger u. F. Tschirner, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 941—956. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 426.

I. $\genfrac{}{}{0pt}{}{x}{y}\!>N-C_6H_2(NO_2)_3$ II. $\genfrac{}{}{0pt}{}{Ph}{Ph}\!>NH\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl\ C_6H_2(NO_2)_3}{Cl\,.\,C_6H_2(NO_2)_3}$

die rein aromatischen Basen aber geben Additionsproducte des Typus II. Aus dem Vergleich von Diphenylamin und Methylanilin:

$$C_6H_5-\underset{\underset{H}{|}}{N}-C_6H_5 \qquad C_6H_5-\underset{\underset{H}{|}}{N}-CH_3$$

glaubt der Autor schliefsen zu sollen, dafs in ersterem Gebilde das Wasserstoffatom durch die grofsen schwer beweglichen Phenylreste vor der Annäherung des Chlors geschützt wird, während im Methylanilin die Beweglichkeit des Methyls eine solche ermöglicht. Das Ausbleiben eines normalen Verkettungsproductes dürfte übrigens nicht ausschliefslich auf die Raumerfüllung, sondern auch auf den negativen Charakter der beiden Phenylgruppen zurückzuführen sein.

Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan:

$$C_6H_5\,.\,N_2\,.\,OH + CH_3\,.\,NO_2$$

entstehen zahlreiche Verbindungen, von denen E. Bamberger, O. Schmidt und H. Levinstein[1]) isolirten:

Nitroformazyl	$C_6H_5\,.\,N_2\,.\,C(NO_2) : N_2H\,.\,C_6H_5$
Phenylhydrazon des Nitroformaldehyds in zwei Isomeren	$NO_2-\underset{\underset{N_2H\,.\,C_6H_5}{\|}}{C}-H$
Phenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds	$C_6H_5\,.\,C(NO_2) : N_2H\,.\,C_6H_5$
Phenylnitromethan	$C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,NO_2$
Diphenylnitromethan	$(C_6H_5)_2CH\,.\,NO_2$
Phenylazodiphenylnitromethan	$(C_6H_5)_2C(NO_2)\,.\,N_2\,.\,C_6H_5$
Benzaldehyd, Benzoësäure, Benzophenon, Benzophenonoxim	$C_6H_5\,.\,C(:NOH)\,.\,C_6H_5$ u. a. m.

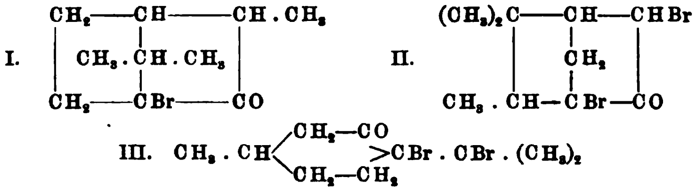
Ringschliefsungen und Ringsprengungen.

I. Kohlenstoffhaltige Ringe.

Aufser zahlreichen interessanten Einzelbeobachtungen sind auch zwei Mittheilungen von vergleichendem Charakter für die Kenntnifs speciell der Sprengung von Kohlenstoffringen von Bedeutung.

H. Czerny[2]) machte darauf aufmerksam, dafs Bromfenchon (I), β-Dibromcampher (II) und Pulegondibromid (III):

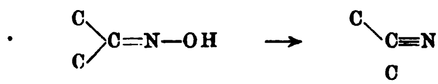
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2044. — [2]) l. c. 33, 2290.



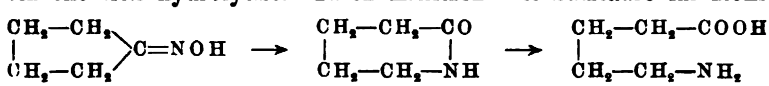
in dem ursprünglichen Ring ein der Carbinolgruppe benachbartes tertiäres Bromatom enthalten. Solche Gebilde öffnen bei der Einwirkung von alkoholischem Kali bezw. Natriumalkoholat den Ring zwischen der Carboxylgruppe und dem das Halogen tragenden Kohlenstoffatom unter Bildung ungesättigter Säuren:

CH—CBr—CO $\longrightarrow$ C = C || COOH.

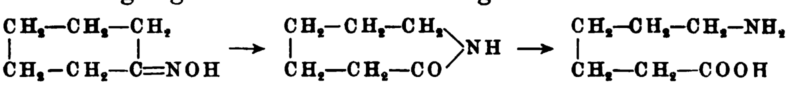
O. Wallach, dem früher[1]) die Ueberführung cyklischer Ketoxime in Nitrile:



als allgemeine Reaction nachzuweisen geglückt war, hat neuerdings[2]) gesättigte cyklische Ketone verschiedener Ringsysteme zunächst in „Cykloisoxime“ übergeführt, die sich unter geeigneten Bedingungen glatt zu gesättigten Amidosäuren der Fettreihe spalten liefsen. So lieferten die pentacyklischen Ketoxime α-Piperidone und dann δ-Amidosäuren. Die erste Reaction wird durch verdünnte Essig- oder Schwefelsäure bewirkt, die zweite vollzieht sich hydrolytisch durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr:

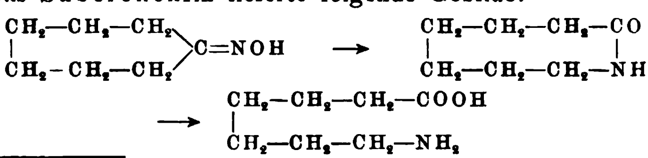


Analoges glückte beim Sechserring:



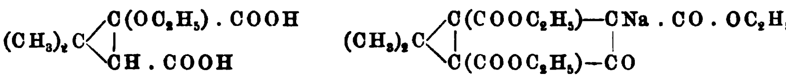
und wurde ausgeführt am Cyklohexanon selbst, am β-Methylderivat, am Menthon und am Tetrahydrocaron. —

Das Suberonoxim lieferte folgende Gebilde:



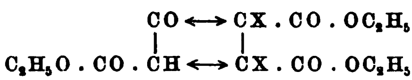
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 309, 1. — [2]) l. c. 312, 171.

Es ist sehr schwer, unter den zahlreichen neu beobachteten Ringschlüssen das Wichtigste herauszuwählen. Ich mufs mich darauf beschränken, anzuführen, dafs sowohl Dreier- als Vierer- und Siebenerringe öfter zu entstehen scheinen, als man seither glaubte. So erhielten W. H. Perkin, J. F. Thorpe und C. Walker[1]) aus Dibromdimethylglutarester sowohl durch alkoholisches Kali (I) als durch Natriumalonester Repräsentanten (II) des Dreierringes:

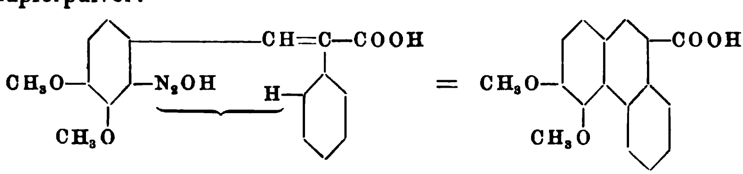


I. Aethoxycaronsäure II. gelbe Natriumverbindung

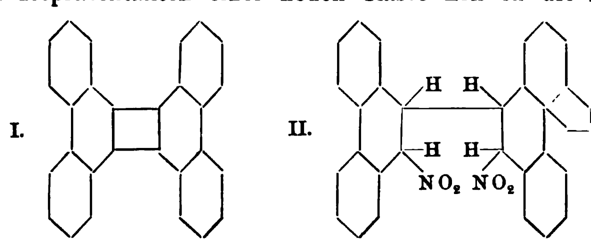
A. Michael[2]) isolirte Cyclobutanderivate bei der Einwirkung von Natriummalonester auf zweibasische ungesättigte Ester:



R. Pschorr hat mit seinen Schülern[3]) eine Reihe von Phenanthrenderivaten dargestellt, so z. B. Dimethylmorphol- (= Dimethoxyphenanthren-)carbonsäure aus diazotirter Phenylaminodimethoxyzimmtsäure, Schwefelsäure und molekularem Kupferpulver:



Als Repräsentanten einer neuen Classe können die Phenan-



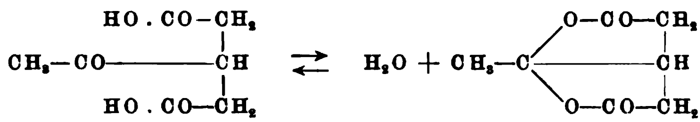
threnderivate I angesehen werden, die J. Schmidt[4]) aus Bisnitrodihydrophenanthren (II) dargestellt hat. Das letztere

[1]) Proc. chem. soc. **16**, 149—151. — [2]) S. o. S. 142, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3751. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1819, 1827, 1830. — [4]) l. c. **33**, 3255.

spaltet beim Erhitzen salpetrige Säure ab, die neue Ringcombination enthält in der Mitte einen Viererring.

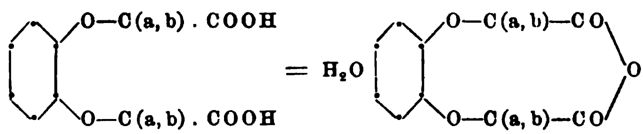
II. Sauerstoffhaltige Ringe.

Als apartere Typen mögen herausgegriffen werden die Ketodilactone, die sich von der β-Acetglutarsäure und ihren Derivaten ableiten. R. Fittig[1]) hat sie beschrieben:



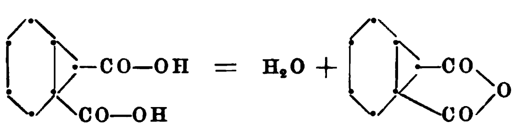
Die Körper enthalten zwei Fünferringe.

Eine Combination des Benzolringes mit einem sauerstoffhaltigen Neunerring liegt in den von C. A. Bischoff[2]) erhaltenen Anhydriden der Brenzcatechino-bi-α-oxyfettsäuren vor:



Die freie Säure konnte nur beim Propionylderivat ($a = H$; $b = CH_3$) krystallinisch erhalten werden, die Homologen waren Oele, die beim Erhitzen im Vacuum in die Anhydride übergingen.

Eine eigenartige Ringcombination mit einem Dreierring in der Mitte liegt in dem Anhydrid der cis-1,2-Norcarondicarbonsäure vor, das nach W. Braren und E. Buchner[3]) aus der Säure beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht:



Der Ester der zweibasischen Säure entsteht aus Tetrahydrobenzoësäureester und Diazoessigester.

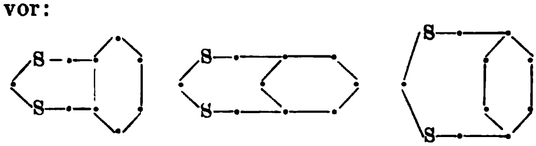
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 319, 16, 28, 89. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1674. — [3]) l. c. 33, 3456.

III. Schwefelhaltige Ringe.

Aus einer Untersuchung von A. Kötz[1]) geht hervor, daſs der Ringschluſs zwischen Methylenjodid und den drei isomeren Dinatriumxylylensulfhydraten:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-SNa\\CH_2-SNa\end{matrix}\right. + \begin{matrix}J\\J\end{matrix}\!\!>CH_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-S\\CH_2-S\end{matrix}\right\rangle CH_2 + 2\,NaJ$$

sich erreichen läſst. Es liegen somit Combinationen des Benzolringes mit sieben- (ortho), acht- (meta) und neun- (para)gliedrigen Systemen vor:



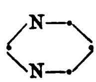
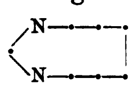
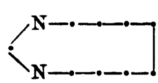
IV. Stickstoffhaltige Ringe.

Th. Curtius[2]) hat mehrere Harnstoffe dargestellt, die Ringgebilde repräsentiren. Die Reactionsreihenfolge war: Ester der zweibasischen Säure und Hydrazinhydrat = Dihydrazid (I); dies und salpetrige Säure: Diazid (II); dies mit Wasser erwärmt: Harnstoff (III):

$$\text{I.}\quad C_nH_{2n}\left\langle\begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right. \longrightarrow C_nH_{2n}\left\langle\begin{matrix}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{matrix}\right.$$

$$\text{II.}\quad C_nH_{2n}\left\langle\begin{matrix}CON_3\\CON_3\end{matrix}\right. \qquad \text{III.}\quad C_nH_{2n}\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CO\ (?)$$

Falls die Constitutionsformel des Harnstoffs richtig ist, liegen in den aus Glutar-(IV)-, Kork-(V)- und Sebacin-(VI)-säure erhältlichen Harnstoffen folgende Ringe vor:

IV.  V.  VI. 

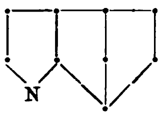
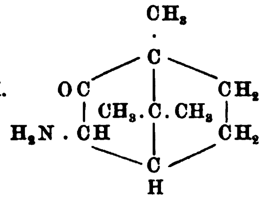
Aus dem Sebacinsäurehydrazid und Jod wurde auſserdem das secundäre Sebacinsäurehydrazin:

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO-NH\\ |\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO-NH\end{matrix}$$

gewonnen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 730. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **62**, 189 —212.

Campherpyrrolderivate, die eine Combination von drei fünfgliedrigen Ringen (I) repräsentiren, haben P. Duden und W. Treff[1]) dargestellt:

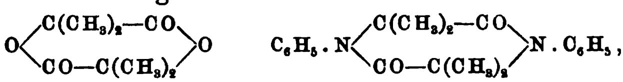
I.  II. 

indem sie die Anhydroverbindungen des Amidocamphers (II), die dieser mit β-Ketoverbindungen liefert, mit Natriumäthylat behandelten. Als Ketokörper wurden verwendet: Acetylaceton (III), Acetessigester (IV), Benzoylaceton (V):

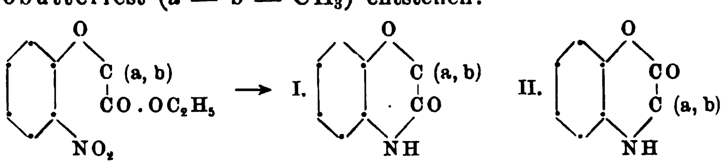
III. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ IV. $CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$
V. $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$.

V. Sauerstoff- und stickstoffhaltige Ringe.

Während die „gem."-Dimethylgruppe des Isobuttersäureesters häufig zu abnormen Reactionen Veranlassung giebt, so z. B. fehlen die Ringe:



hat C. A. Bischoff[2]) neuerdings gefunden, dafs die Morpholon-(I)-derivate aus den o-Nitrophenoxyfettsäuren sowohl beim Propion ($a = H$, $b = CH_3$) als Butter ($b = C_2H_5$) und auch beim Isobutterrest ($a = b = CH_3$) entstehen:

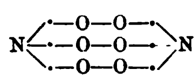
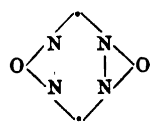


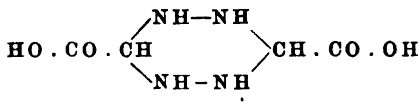
Von den isomeren Gebilden II war zwar das Propionderivat erhältlich, statt des analogen Isobutterkörpers aber war Isobutyr-o-aminophenol[3]) entstanden, also der Ringschlufs nicht eingetreten.

Eigenartige Ringcombinationen liegen vor in dem Hexaoxymethylendiamin[4]) (I), das A. v. Baeyer und V. Villiger[5])

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 313, 25—28. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 930, 936, 1593, 1594. — [3]) l. c. 20, 2937. — [4]) S. o. S. 179. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2486.

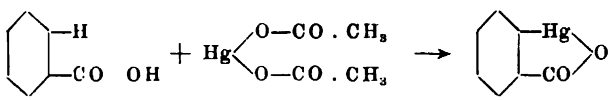
aus Formaldehyd, Wasserstoffsuperoxyd und Ammonsulfat darstellten:

I.  II. 

III. 

und in der Bisazoxyessigsäure (II), die aus Bisdiazoessigsäure bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd entsteht und nach A. Hantzsch und M. Lehmann [1]) durch Wasser zur Hydraziessigsäure III gesprengt werden kann.

Zum Schlusse dieses Capitels wollen wir noch die Fähigkeit des Quecksilberatoms, als Ringglied aufzutreten, illustriren durch den Hinweis auf das Anhydrid der Oxymercurobenzoësäure, das L. Pesci [2]) aus Benzoësäure und Quecksilberacetat erhielt:



Gruppenreagentien.

Eine neue Art der Anwendung des Kaliumpermanganats als Reagens rührt von A. v. Baeyer und V. Villiger [3]) her. Die Autoren weisen darauf hin, dafs ein Gemisch von Kaliumpermanganat, Caro'scher Säure [4]) und verdünnter Schwefelsäure das stärkste Oxydationsgemisch ist, welches es giebt. Es eignet sich sehr gut dazu, die relative Beständigkeit der beständigsten organischen Verbindungen gegen Oxydationsmittel zu zeigen. Beim Vergleiche von Benzin, Hexamethylen und Benzol zeigte es sich, dafs ringförmige, gesättigte Kohlenwasserstoffe unbeständiger sind als die entsprechenden Glieder der Paraffinreihe. Man kann durch die Entfärbung des Reagenses die geringsten Spuren von

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3668. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei, 9, I, 255. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2496. — [4]) S. o. S. 179.

ringförmigen Kohlenwasserstoffen im Ligroin nachweisen, wenn man dasselbe vorher durch längeres Schütteln mit Permanganat und Sodalösung von allen ungesättigten Verbindungen befreit hat. Oxalsäure ist ziemlich beständig, Bernsteinsäure wirkt bei niedriger Temperatur kaum ein, wohl aber Adipinsäure sowie Phtalsäure, die sofort entfärben.

A. Astruc und H. Murco[1]) bestimmten das Verhalten von Aldehyden und Ketonen zu Alkalien in Gegenwart von Phenolphtaleïn, Helianthin und Poirrierblau. Die Monoaldehyde reagiren neutral, die Sättigung durch Alkalien erfolgt sehr langsam. Mit Helianthin kann der Charakter als einbasische Säure nicht festgestellt werden. Phenolphtaleïn und Poirrierblau aber werden erst nach Zusatz einer Molekel Base beeinflufst. Gegen letzteren Indicator verhalten sich Chloralhydrat, Chloralalkohol und Bromal wie einbasische Säuren. Oxybutylaldehyd, $CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$, und die Aldehydzuckerarten verhalten sich beim Titriren mit allen drei Indicatoren neutral, Salicylaldehyd und p-Oxybenzaldehyd gegen Helianthin neutral, gegen Phenolphtaleïn und Poirrierblau einbasisch, ebenso Vanillin und Piperonal. Von den Ketonen reagirt erst Acetylaceton in Gegenwart von Phenolphtaleïn sauer, kann aber nicht titrirt werden. Gegen Poirrierblau reagirt es wie eine einbasische Säure. Dagegen ist Methylacetylaceton durch diesen Indicator nicht titrirbar. Monochloraceto- und Monobromacetophenon verhalten sich bei Phenolphtaleïn und Poirrierblau wie einbasische Säuren. Die Ketonzuckerarten reagiren gegen alle drei Indicatoren neutral, Brenztrauben- und Lävulinsäure verhalten sich beim Titriren als einbasische Säuren.

Bestimmungsmethoden.

B. M. Pilhashi[2]) theilte einige Beobachtungen über die Grenze gewisser Reactionen auf Formaldehyd mit. Es wurden angezeigt:

1:250000 durch Phenylhydrazinchlorhydrat (grüne Färbung nach 10 Minuten langem Sieden).
1:200000 Grenze der Reaction von Lebbin.
1:1000 Reaction mit Morphinchlorhydrat und Schwefelsäure.
1:1000000 deutliche Blaufärbung, die rasch über Grün, Gelb und Hellbraun in Roth übergeht, wenn man nach Rimini

---

[1]) Compt. rend. **131**, 943; vergl. l. c. **130**, 253 über die organischen mehrbasischen Säuren. — [2]) Amer. Chem. Soc. Journ. **22**, 132.

Phenylhydrazinchlorhydrat, Nitroprussidnatrium und Natronlauge wirken läfst.

p-Bromphenylhydrazin gestattet nach J. Hanus[1]) auf gewichtsanalytischem Wege das Vanillin trefflich zu bestimmen. Von 14 Bestimmungen wurden in zwei Fällen 98,03 und 98,06, sonst 99,05 bis 100,29 Proc. des angewandten Vanillins wiedergefunden. Auf 1 Thl. Vanillin werden 2 bis 3 Thle. Hydrazin, in 50 ccm Wasser gelöst, verwendet, bei etwa 50° gefällt, nach vier bis fünf Stunden im Goochtiegel filtrirt und bei 100° getrocknet. Gegenwart von Vanillinsäure stört nicht.

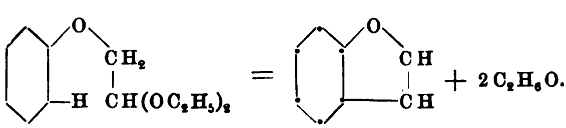
M. Muspratt[2]) bestimmte Propion- und Buttersäure in Essigsäure durch die verschiedene Löslichkeit der Natriumsalze in Alkohol. Die von Haberland[3]) benutzte Methode, Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Blei- und Zinksalze zu trennen, ist nach J. Schütz nicht zulässig. Diese Säuren mit ihren kleinen Dissociationsconstanten geben nämlich in wässeriger Lösung keine beständigen Salze mit den Basen obiger Affinitätsgröfsen, so dafs beim Eindampfen trotz Metallüberschufs Säure entweicht: Ameisensäure 10,5, Essigsäure 73,9, Buttersäure 82,3 Proc.

Regelmäfsigkeiten bei Reactionen.

Das Methoxyl in den drei isomeren Methoxyphenoxyacetalen:

$$CH_3 . O . C_6H_4 . O . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$$

wirkt nicht condensationsfördernd, sondern -hindernd, so dafs es R. Störmer[4]) nur mit Mühe gelang, die zugehörigen Methoxycumarone in einigermafsen genügender Ausbeute zu erhalten. Am leichtesten gelingt bei dem m- und p-Derivat die Condensation beim Kochen mit gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure, während bei der o-Verbindung diese Methode versagt. Die Reaction verläuft folgendermafsen:



---

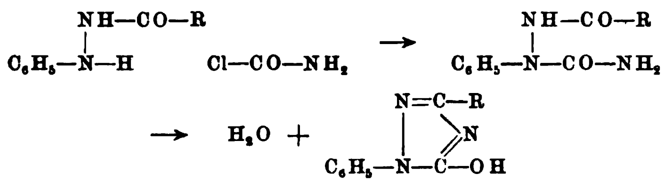
[1]) Zeitschr. f. Untersuch. v. Nahrungs- u. Genufsmitteln 3, 531. — [2]) Chem. Soc. Ind. Journ. 19, 204. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 38, 217. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 312, 334.

Die Diazothiosulfone:

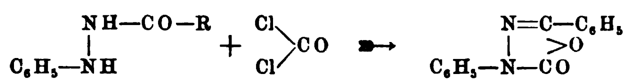
$$X—C_6H_4—N_2—S—SO_2—Y,$$

die J. Tröger und E. Ewers[1]) dargestellt haben, hängen in Bezug auf ihre Beständigkeit sehr von der Stellung der im Benzolkerne vorhandenen Substituenten ab. Negative Atome oder Reste (X) in Parastellung erhöhen die Beständigkeit, während sie in Meta- und besonders in Orthostellung herabmindern. Nur Orthodiazochlorbenzol giebt mit Benzol- und p-Toluol-(Y)-thiosulfonat beständige Verbindungen. Besonders zersetzlich sind die Naphtalin-(Y)-thiosulfonate, während bei Eintritt von Methyl in den diazotirten Benzolkern (X) sich die Naphtalinthiosulfonate beständiger zeigen als die Benzolthiosulfonate.

Ganz allgemein erhielten H. Rupe und H. Labardt[2]) aus Harnstoffchloriden und β-Acidylphenylhydrazinen:



1-Phenyl-5-oxytriazolverbindungen. Wenn aber R ein aromatisches Radical ist (z. B. C_6H_5, aber nicht $C_6H_5.CH_2$), so wirkt in Folge sterischer Hinderung das Harnstoffchlorid überhaupt nicht ein, wohl aber das demselben beigemengte Chlorkohlenoxyd, wodurch Diphenyloxybiazolone entstehen:



Die Autoren sind der Ansicht, dafs der Sauerstoff weniger Raum beanspruche als der Stickstoff.

Charakterisirung einzelner Körper und Gruppen.

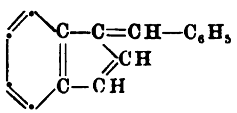
Von A. Ladenburg und C. Krügel[3]) wurden folgende Siede- und Schmelzpunkte bestimmt, die als Ergänzung bezw. Berichtigungen[4]) mitgetheilt seien:

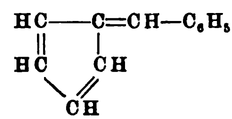
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 62, 369. — [2]) Ber. d. d. chem Ges. 33, 235. — [3]) l. c. 33, 637. — [4]) Jahrbuch 9, 193 (1899).

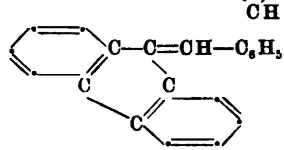
	Siedepunkt Grad	Druck mm	Schmelzpunkt Grad
Methan	— 162	751	—
Aethan	— 84,1	749	— 172,1
Propylen	— 48,2	749	flüssig
Trimethylen . . ca.	— 34	749	— 126,6
Jodäthyl	—	—	— 110,6 bis 113,1

I. Kohlenwasserstoffe.

Da die Zahl der gefärbten Kohlenwasserstoffe sehr klein ist, dürfte es Interesse erregen, dafs J. Thiele[1]) im Benzylideninden (I):

I. 

II. 

III. 

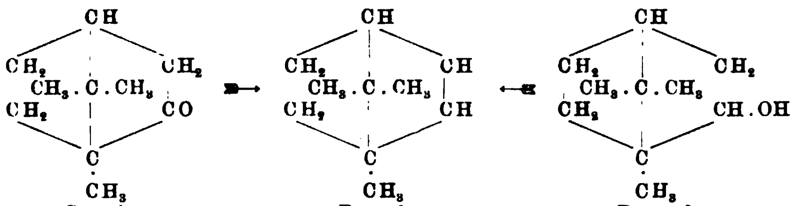
einen Kohlenwasserstoff entdeckte, der gelb gefärbt ist und in seiner Färbung zwischen dem rothen vermuthlichen Phenylfulven (II) [2]) und dem im festen Zustande farblosen Benzalfluoren (III) in der Mitte steht. Obiger Kohlenwasserstoff enthält ja auch dasselbe Skelett wie die Fulvenkörper.

Ein weiterer, in gelben, grün fluorescirenden Blättchen krystallisirender Kohlenwasserstoff wurde von J. Klaudy und J. Fink[3]) aus Erdölen isolirt und zwar aus dem rothen Pech, das sich in Form eigenthümlicher klebriger Sublimate in den Helmen und Abzugsröhren hocherhitzter Destillirblasen, den „Crackkesseln" absetzt. Der Körper $C_{24}H_{18}$, der dem Picen nahesteht, aber von ihm verschieden ist, wird „Cracken" genannt. Sein Verhalten erinnert insofern an das des Schwefels, als eine amorphe und eine krystallinische Phase beobachtet wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 308°, der Siedepunkt (unter Zersetzung) bei etwa 500°. Bei vorsichtigem Erhitzen ist der Körper sublimirbar. Concentrirte Schwefelsäure löst den reinen Körper mit tiefblauer Farbe. Von Derivaten sind ein Dibrom-, Di- und Tetranitro-, Dioxycracken und ein Crackenchinon dargestellt worden.

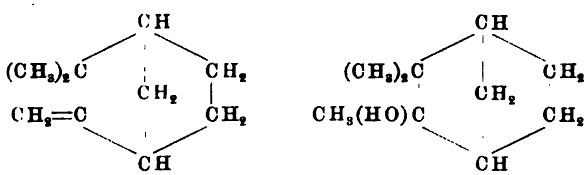
Am meisten Arbeit wurde wieder auf die Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe verwendet.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3395. — [2]) S. o. S. 123. — [3]) Monatsh. f. Chem. 21, 118.

Ein neues Terpen haben G. Wagner und W. Brykner[1]) beschrieben. In ihm — dem Bornylen — liegt das eigentliche, dem Campher und dem Borneol entsprechende Camphen vor:



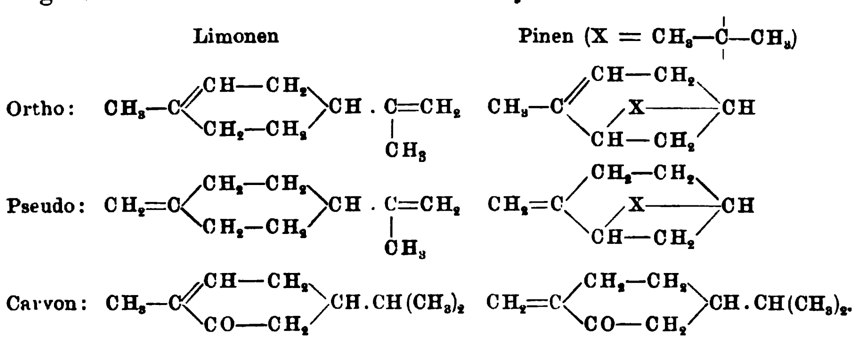
Campher Bornylen Borneol



Isobornylen Isoborneol[2])

Das Bornylen wurde gewonnen aus Pinenjodhydrat und alkoholischem Kali, es schmilzt bei 97,5 bis 98°, siedet bei 149 bis 150° und verdampft aufserordentlich leicht.

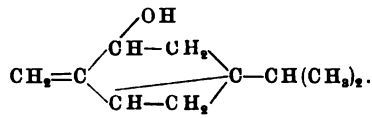
F. W. Semmler[3]) unterscheidet eine Ortho (I)-[4]) und eine Pseudo (II)-Classe der Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone u. s. w. Bei der ersteren liegt die Doppelbindung im Kerne, bei der zweiten geht sie vom Kernkohlenstoff zum Methyl:



---

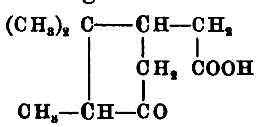
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2121. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 680; vergl. F. W. Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 774, 3421; O. Aschan, l. c. 1006. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1467. — [4]) O. Wallach (Liebig's Ann. d. Chem. 313, 358) verlangt, dafs statt Ortho „Normal" gesetzt werde, da Ortho schon für die entsprechende Stellung des Methyls zu Isopropyl in Anspruch genommen sei.

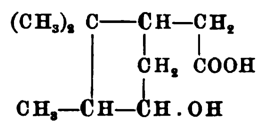
Ob das sog. Dipenten zum Theil aus Pseudo-Limonen besteht, ob im Rohpinen die Pseudoform vorliegt, ist noch nicht sicher festgestellt. Das Nopinen A. v. Baeyer's soll mit dem Pseudopinen identisch sein. Letzteres siedet höher und polarisirt anders als das Orthopinen. Repräsentanten der Pseudoclasse finden sich auch noch im Sabinol und Sabinen:

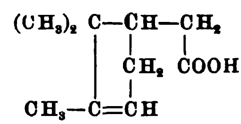


II. Sauerstoffverbindungen.

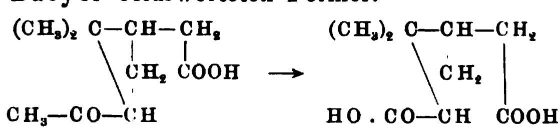
Wir wollen im Anschlufs an die letzten Kohlenwasserstoffe gleich das Wichtigste aus der Gruppe der sauerstoffhaltigen Terpen- und Campherabkömmlinge besprechen und zunächst die Arbeiten F. Tiemann's berücksichtigen, die von M. Kerschbaum vollendet und veröffentlicht wurden. Tiemann hatte in seiner ersten Abhandlung über Campher[1]) nachgewiesen, dafs aus α-Campholensäure bei der Oxydation eine optisch-active Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, entsteht, die von der aus Pinon erhältlichen sich unterschied. Die daraus gewonnene Reductionssäure — Pinolsäure[2]) — wurde neuerdings[3]) näher untersucht. Aus ihrem Verhalten ergeben sich folgende Structurbeziehungen. Die beobachteten Isomerieverhältnisse sind sterische:


Pinonsäure


Pinolsäure


Pinocampholensäure.

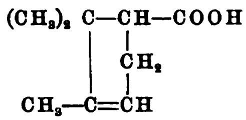
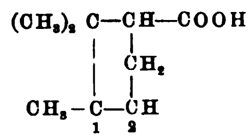
Während ein Theil der beoachteten Thatsachen durch diese Formeln sich sehr gut erklären läfst, sprechen wieder andere, so z. B. der Uebergang der Pinolsäure in Pinsäure, zu Gunsten der von A. v. Baeyer befürworteten Formel:



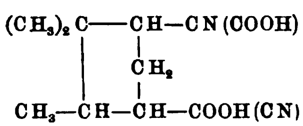
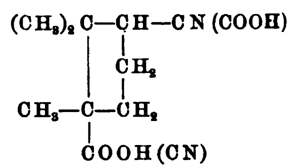
Weiterhin bezogen sich Tiemann's Arbeiten auf die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure[4]). Es ergab sich,

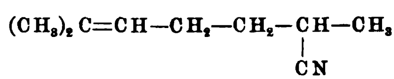
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 3006. — [2]) l. c. 30, 409. — [3]) l. c. 33, 2661. — [4]) l. c. 33, 2935.

dafs die α-Campholytsäure ein normales Abbauproduct des Camphens ist. Durch ihre Ueberführung in Dimethyltricarballylsäure ist die Constitution I festgelegt:

I.  II. 

Die Lauronolsäure gab keine rationellen Abbauproducte, so dafs für die Lage der zweiten Carboxylgruppe im Campherring die Wahl zwischen den Stellen 1 und 2 der Formel II offen bleibt. Tiemann hat in Gemeinschaft mit G. Lemme und M. Kerschbaum[1]) eine eigenthümliche Aufspaltung des Campherringes beobachtet. Es gelang nämlich, die Camphernitrilsäuren (I), die nach Hoogewerff und van Dorp[2]) aus den beiden Campheraminsäuren entstehen, durch Destillation ihrer Calciumsalze zu der offenen Kette (II) abzubauen, so dafs mithin eine Sprengung des Ringes zwischen den beiden, die Methyle tragenden Kohlenstoffatomen erfolgt ist:

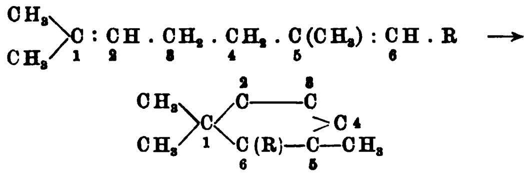
Ia.  oder Ib. 

II. 

Dieser Abbau läfst sich aus der einen der obigen Formeln (Ib) ohne Weiteres erklären[3]). In der α-Reihe müfste dagegen eine Wanderung der Cyangruppe angenommen werden.

Erfolgreicher als diese Arbeiten in der Camphergruppe waren bekanntlich die Synthesen in der Citral-Iononreihe. Neuerdings theilte R. Schmidt[4]) noch Arbeiten F. Tiemann's über die Körper dieser Classe mit. Bekanntlich[5]) werden ganz allgemein die Verbindungen der Citralreihe durch Säuren in isomere cyklische Verbindungen von analoger Structur wie das Ionon umgewandelt:

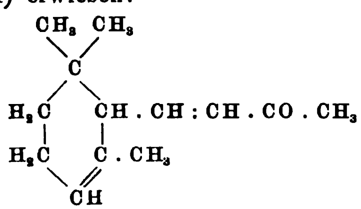
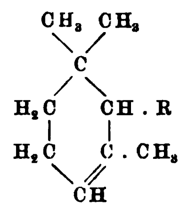
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2953. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 14, 262. — [3]) Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2960. — [4]) l. c. 33, 3703—3727. — [5]) l. c. 26, 2725.



Es wurde nun kürzlich der Beweis erbracht, dafs alle diese Verbindungen der Cyclo-Citralreihe ebenso wie Ionon in zwei isomeren Formen existiren, dafs bei der Inversion der Glieder der Citralreihe stets ein Gemisch dieser beiden Isomeren entsteht, die sich wie α- und β-Ionon durch die Lage der Doppelbindung im Ringe unterscheiden:

$$\underset{4}{C} = \underset{5}{C} \quad \text{und} \quad \underset{5}{C} = \underset{6}{C}$$

Durch die Oxydation des reinen α-Ionons zu Isogeronsäure ist dasselbe als das normale Glied (I) der α-Cyclo-Citralreihe (II) erwiesen:

I.  II. 

Da wir diese letzten Arbeiten Tiemann's etwas ausführlicher besprochen haben, bleibt uns in diesem Jahre leider kein Raum mehr, um den Antheil zu berücksichtigen, den wieder Semmler, Blanc, Wallach u. A. an der Entwickelung der Terpenchemie genommen haben.

Bei allen obigen Verbindungen handelt es sich lediglich um Combinationen wohlcharakterisirter Functionen, wie Hydroxyl, Aethersauerstoff, Carbonyl u. a. Im Folgenden seien noch einige Vertreter der bekannten Typen aufgeführt und schliefslich ein neuer Typus charakterisirt.

Das Ameisensäureanhydrid (I) kennt man nicht. Bei

I. $H-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-O-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-H$ II. $CH_3-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-O-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-H$

seiner Darstellung erhält man Wasser und Kohlenoxyd. Gemischte Anhydride vom Typus II hat neuerdings A. Béhal [1]) dargestellt [2]) und genauer [3]) studirt. Zur Darstellung des Körpers II wurden

---

[1]) Vergl. Jahrb. 9, 160 (1899). — [2]) D. R.-P. 113165. — [3]) Ann. chim. et phys. 20, 411; Bull. soc. chim. 23, 745; D. R.-P. 115234.

gleiche Molekeln wasserfreier Ameisensäure und Essigsäureanhydrid vermischt. Die Temperatur darf 50° nicht übersteigen. Der gröfste Theil der gebildeten Essigsäure wird durch Ausschütteln mit Petroleumäther entfernt, der Rest durch wiederholte Rectification im Vacuum gereinigt. Das flüssige Ameisen-Essigsäureanhydrid siedet unter Atmosphärendruck zwischen 105 und 118° unter theilweiser Zersetzung und unter Entwickelung von Kohlenoxyd. Bei 18 mm geht es bei etwa 29° über. Analog wurden die gemischten Anhydride mit Propion-, Isobutter- und Isovaleriansäure dargestellt, die sich zur Darstellung von Formylderivaten der Alkohole, des Ammoniaks und der substituirten Ammoniake eignen.

Säureanhydride der höheren Fettsäuren haben F. Krafft und W. Rosiny[1]) rein dargestellt auf dem üblichen Wege durch Umsetzung der Säurechloride mit den Alkalisalzen. Die Eigenschaften dieser Körper illustrirt die Tabelle:

R—CO—O—CO—R

R	Schmelzp.	Siedep.	bei Millimetern
C_6H_{13}	+ 17°	164,5°	15
C_7H_{15}	— 1°	186°	15
C_8H_{17}	+ 16°	207°	15
$C_{11}H_{23}$	+ 41°	166°	Quecksilber-Luftpumpe, vollkommen
$C_{13}H_{27}$	+ 51°	198°	grünes Kathodenlicht
$C_{15}H_{31}$	ca. 62°	—	—

Von den Säureperoxyden

$$\begin{array}{c} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \end{array}$$

waren bisher nur wenige Vertreter bekannt ($R = CH_3$; C_6H_5).

Von L. Vanino und E. Uhlfelder[2]) wurden nun neue Peroxyde mit offenen Ketten dargestellt. Das von Brodie entdeckte, von Nef näher untersuchte Acetylsuperoxyd (I) explodirt ähnlich dem Chlorstickstoff, das von Vanino und Thiele dargestellte Phenacetylsuperoxyd (II) ist vollständig ungefährlich:

I. $CH_3.CO.O.O.CO.CH_3$ II. $C_6H_5.CH_2.CO.O.O.CO.CH_2.C_6H_5$.

Zur Darstellung der folgenden Peroxyde diente das Verfahren von v. Pechmann und Vanino, nach welchem die Säurechloride mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Natronlauge, besser Pyridin oder Natriumacetat behandelt werden.

Monochloracetylperoxyd explodirt durch Schlag und Druck mit kolossaler Gewalt. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verpufft es nur schwach, wodurch es sich von dem Acetylperoxyd

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3576. — [2]) l. c. 33, 1043.

unterscheidet. Es schmilzt ruhig bei 36° und zersetzt sich unter Gasentwickelung ohne Explosionserscheinung bei ca. 85°.

Weiterhin wurden noch neu dargestellt bezw. näher beschrieben:

m- und p-Nitrobenzoylperoxyd, letzteres gelb, o-, m-, p-Brombenzoylperoxyd, alle krystallinisch und beim Erhitzen verpuffend.

Aufser den oben im Capitel über Oxydationen beschriebenen Superoxyden interessiren hier noch zwei Substitutionsproducte des Wasserstoffsuperoxyds:

I. R—CO—O—O—H   II. R—O—O—R.

In diesen Typen bedeutet R einen Kohlenwasserstoffrest. Zur ersteren Classe gehört das oben [1]) schon erwähnte Benzoylwasserstoffsuperoxyd, von den Verff. Benzopersäure genannt ($R = C_6H_5$), dessen Isolirung Mühe macht. A. v. Baeyer und V. Villiger [2]) beschreiben den Körper als farblose Krystallmasse, die bei 41 bis 43° anscheinend ohne Zersetzung schmilzt, mit Wasser zu einem Oel zerfliefst, aufserordentlich flüchtig ist, im Exsiccator in spitzen Blättern sublimirt und im Vacuum unzersetzt destillirt. Der Geruch ist durchdringend, etwas stechend und unangenehm, erinnert im verdünnten Zustande an Ozon. Beim Ueberhitzen im Reagensrohre verpufft die Substanz. Durch Schlag scheint sie nicht zu explodiren. Ein katalytischer Zerfall mit Braunstein, Silber oder Platin wurde nicht beobchtet. Durch Uebermangansäure aber wird der Körper angegriffen. Die Verbindung ist natürlich ein starkes Oxydationsmittel und kann zu Benzoësäure reducirt werden. Lackmus wird schwach geröthet, dann gebleicht, Indigo rasch entfärbt. Von Salzen wurde das normale und saure Na-Salz, das saure K-Salz und das Baryumsalz beschrieben. Letzteres bildet schwer lösliche Krystalle. Schliefslich sei das neu entdeckte

Aethylsuperoxyd, $C_2H_5—O—O—C_2H_5$,

beschrieben, das A. v. Baeyer und V. Villiger [3]) aus Diäthylsulfat und einer mit Kali versetzten Lösung des Wasserstoffsuperoxyds destillirten. Daneben entsteht vermuthlich das einfach äthylirte Hydroperoxyd

$C_2H_5—O—O—H$.

Das Erstere wurde durch Destillation gereinigt, es stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 65° dar, die im Gemische aus fester Kohlensäure und Aether nicht gefriert. Der Geruch ist ganz schwach und erinnert an Bromäthyl. Die Substanz ist schwerer als Alkohol und Aether (spec. Gew. = 0,8273 15°/4°), schwer löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether misch-

[1]) S. oben S. 180. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1576. — [3]) l. c. 33, 3387.

bar. Die Verbrennung machte Schwierigkeiten, da das Gemenge des Dampfes mit der Luft äufserst explosiv ist. In chemischer Beziehung verhält sich das Diäthylperoxyd ganz inactiv und gleicht bei oberflächlicher Betrachtung einem Aether. Permanganat, Chromsäure, Titanschwefelsäure und angesäuerte Jodkaliumlösung werden nicht verändert, erst bei längerem Stehen tritt im letzteren Falle eine allmählich zunehmende Jodabscheidung ein. Selbst bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure ist die Jodbildung langsam und unvollständig. Natrium wirkt auf die reine Substanz nicht ein, auch Natriumamalgam reducirt nicht bei Gegenwart von Wasser. Alkalische Pyrogallussäurelösung wird nicht gebräunt, erst bei längerer Berührung tritt intensive Färbung unter Alkoholbildung ein. Eisessig und Zinkstaub liefern Alkohol und zwar fast quantitativ.

Durch Ueberhitzen der Dämpfe oder durch Schlag mit dem Hammer oder durch Knallsilber konnte der Körper nicht zum Explodiren gebracht werden.

III. Stickstoffverbindungen.

Durch Th. Curtius und H. Clemm[1]), W. Steller[2]), A. Hesse[3]) ist die Reihe der aliphatischen Diamine wesentlich bereichert und auch ein Triamin dargestellt worden. Die Methode, die zu diesen Körpern führte, ist aus folgendem Schema ersichtlich:

$$(CH_2)_n\begin{cases} CO.OR \\ CO.OR \end{cases} \longrightarrow (CH_2)_n\begin{cases} CO.NH.NH_2 \\ CO.NH.NH_2 \end{cases} \longrightarrow (CH_2)_n\begin{cases} CON_3 \\ CON_3 \end{cases}$$

$$\longrightarrow (CH_2)_n\begin{cases} NH.CO.OR \\ NH.CO.OR \end{cases} \text{ oder } (CH_2)_n\begin{cases} NH \\ NH \end{cases}CO \longrightarrow (CH_2)_n\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

Die Schmelzpunkte der normalprimären Diamine liegen bei den Verbindungen mit paarer Kohlenstoffzahl höher als bei denen mit unpaarer, ein Verhältnifs, das bekanntlich auch in der Reihe der entsprechenden Dicarbonsäuren obwaltet:

	Schmelzp. Grad	Siedep. Grad		Schmelzp. Grad	Siedep. Grad
Diamid	1,4	113,5	Methylendiamin	?	?
Aethylendiamin	8,5	116,5	Trimethylendiamin . . .	fl.	135—136
Tetramethylendiamin . . .	27—28	158—167	Pentamethylendiamin . . .	fl.	178—179
Hexamethylendiamin . . .	42	196			
Octomethylendiamin . . .	50—51	225—226			

[1]) Journ. prakt. Chem. 62, 189. — [2]) l. c. 62, 212. — [3]) l. c. 62, 232.

Das aus **Tricarballylsäure** erhaltene **Triaminopropan**

$$\begin{array}{lcl} CH_2 . COOH & & CH_2 . NH_2 \\ | & & | \\ CH . COOH & \longrightarrow & CH . NH_2 \\ | & & | \\ CH_2 . COOH & & CH_2 . NH_2 \end{array}$$

ist ein glycerinähnliches Oel, das spermaartig riecht und an der Luft Kohlensäure anzieht.

Bisdiazotetrazone oder **Octazone**, von A. Wohl und H. Schiff[1]) dargestellt, besitzen die längste bisher erhaltene Stickstoffkette:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N : N \quad N . N : N . N . N : N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad\; H_5C_6 \qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Der Weg, auf dem man zu diesem Körper gelangt, führt über folgende Etappen: Diazoniumsalz (I) wird mit dem Hydrazin zu **Diazohydrazid** (II) umgesetzt:

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} C_6H_5\ N . Cl \\ \qquad\ \ \vdots \\ \qquad\ \ N \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} C_6H_5 . N : N . NH : NH_2 \\ \qquad\qquad\qquad \cdot \\ \qquad\qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Die **Diazohydrazide** sind ausnahmslos feste, meist gut krystallisirende Substanzen, deren Farbe von gelb bis braun variirt, nur aus **Benzylhydrazin** entsteht ein **ungefärbtes Diazohydrazid**. Sie sind gegen Reiben und Stofs nicht empfindlich, verpuffen aber schon beim Berühren mit einem heifsen Glasstabe. Fafsbare Derivate wurden nur durch Oxydation erhalten und zwar lieferte nur **Kaliumpermanganat** die **Octazone**:

$$\begin{array}{l} 2\,C_6H_5 . N : N . N . NH_2 + O_2 = 2\,HO + [C_6H_5 . N : N . N :]_2 \\ \qquad\qquad\qquad \cdot \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \cdot \\ \qquad\qquad\quad\; C_6H_5 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Diese Substanzen sind selbst im trockenen Zustande sehr zersetzlich, hell gefärbt, werden an der Luft und am Lichte oberflächlich rasch dunkel. Beim Erhitzen, beim Reiben, beim Schlag explodiren sie mit ziemlicher Heftigkeit. Auch in Lösungen zersetzen sie sich momentan unter Gasentwickelung, wobei schliefslich neben öligen Zersetzungsproducten die **Diazoamidoverbindung**: $C_6H_5 . N : N . NH . C_6H_5$, hinterbleibt.

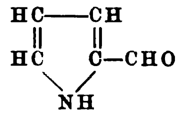
Der von E. Bamberger und G. Djerdjan[2]) aus **Pyrrol**, **Chloroform** und **Kali** (**Reimer'sche Reaction**):

$$C_4H_5N + CHCl_3 + 3\,KOH = C_4H_4N(CHO) + 3\,KCl + 2\,H_2O$$

dargestellte

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2745. — [2]) l. c. **33**, 536.

α-Pyrrolaldehyd: 

erinnert in seinen physikalischen Eigenschaften gar nicht an Benzaldehyd. — Er stellt rhombische, zolllange, stark lichtbrechende Prismen dar und ist geruchlos; auch chemisch ist die Aehnlichkeit mit Benzaldehyd gering: so findet an der Luft keine Oxydation statt, ferner wird fuchsinschweflige Säure nicht geröthet.

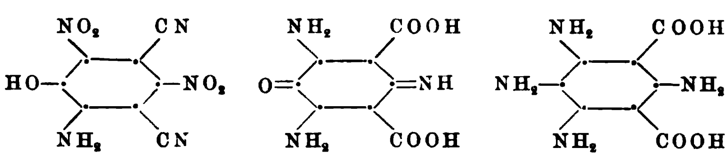
Im Nitrosobenzol liegt bekanntlich ein aufserordentlich veränderlicher Körper vor. E. Bamberger[1]) hat die Producte beschrieben, die bei der Einwirkung von wässeriger Natronlauge entstehen. Aufser anderen in geringerer Menge auftretenden Stoffen wurden isolirt:

Azoxybenzol	$C_6H_5 . N$——$N . C_6H_5$ (N—N durch O überbrückt)
Nitrobenzol	$C_6H_5 . NO_2$
Anilin	$C_6H_5 . NH_2$
p-Nitrosophenol	$NO . C_6H_4 . OH$
o-Amidophenol	$NH_2 . C_6H_4 . OH$
p-Amidophenol	$NH_2 . C_6H_4 . OH$
o-Oxyazobenzol	$C_6H_5 . N:N . C_6H_4 . OH$
p-Oxyazobenzol	$C_6H_5 . N:N . C_6H_4 . OH$
o-Oxyazoxybenzol	$C_6H_5 . N$——$N . C_6H_4 . OH$ (N—N durch O überbrückt)

Schmelzp. 75,5 bis 76° und ein Isomeres vom Schmelzp. 108 bis 108,5°

Aufserdem traten Blausäure und Ammoniak auf.

Die Isopurpursäure, deren Kaliumsalz 1859 Hlasiwetz durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure erhielt, wurde von R. Nietzki und W. Petri[2]) in ihrer Constitution aufgeklärt. Danach hat man es mit einem Dicyandinitroamidophenol zu thun:



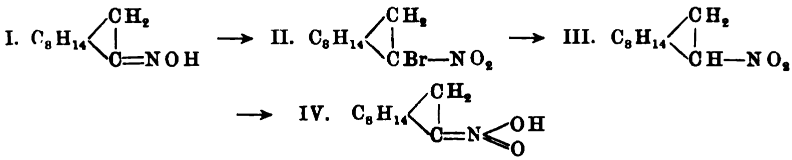
Die Formel läfst es verständlich erscheinen, dafs Umwandlungen zu Derivaten der Isophtalsäure geführt haben.

Auch in der Campher-Borneolgruppe sind interessante Stickstoffderivate bearbeitet worden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1939—1957. — [2]) l. c. 33, 1789.

M. O. Forster[1]) wies nach, dafs das aus Campheroxim (I) bei der Einwirkung von Kaliumhypobromit entstehende Product (II) ein Nitrokörper ist:

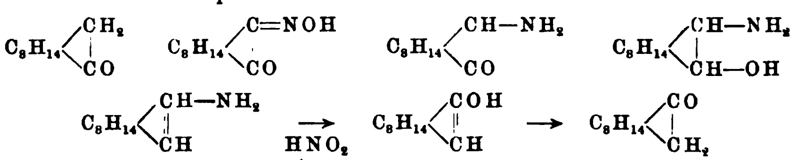


Durch Reduction mit alkoholischer Kalilauge entstand Nitrocamphen (III), das ebenso wie II die Liebermann'sche Nitrosoreaction gab und sich durch Lösen in Kali und Ausfällen mit Salzsäure in das Pseudonitrocamphen (IV) verwandelte. Die specifische Rotation betrug bei

III. $[\alpha_D] = + 4,5^0$ in Alkohol
IV. $[\alpha_D] = -$ ca. 95^0.

Auch analoge Chlor- und Jodverbindungen wurden beschrieben.

P. Duden und A. E. Macintyre[2]) studirten folgende Reactionreihe, die vom Isonitrosocampher ausgeht und schliefslich zum Isocampher führt:



Da das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe beim Uebergange in das vierte Glied auch asymmetrisch wird, so mufs letzteres, das Amidoborneol, in zwei Formen auftreten, die in der That isolirt werden konnten. Beide Alkoholbasen wurden durch das Chromsäuregemisch leicht wieder in Amidocampher zurückverwandelt. Die Eigenschaften sind die folgenden:

	α	β
Schmelzpunkt . . .	187^0	166^0
Siedepunkt	$265-266^0$	$262-263^0$ bei 751 mm
$[\alpha_D]$	$-8^0\ 44'$	$-42^0\ 28'$ in Methylalkohol

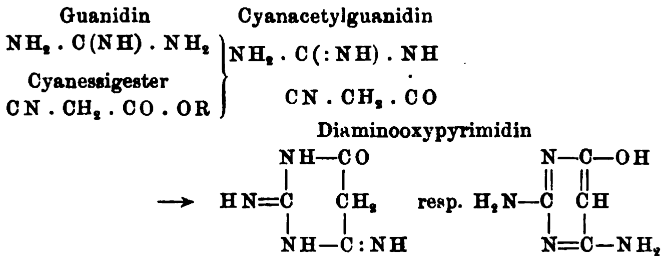
Das fünfte Glied, das Camphenamin, ist ein Oel, siedet bei 205 bis 207^0 und zeigt $[\alpha]_D = -4^0\ 9'$ in Methylalkohol. Es besitzt ähnliche, aber beträchtlich schwächere Eigenschaften wie das Vinylamin.

---

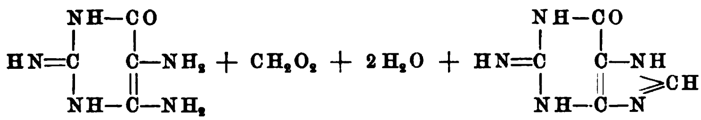
[1]) Chem. Soc. Journ. 77, 521. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 313, 59.

Auch die **Puringruppe** erfreut sich noch des Interesses, wie u. a. folgende Beobachtungen zeigen.

W. Traube[1]) vollendete den synthetischen Aufbau der Harnsäure, des Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeïns aus der Cyanessigsäure. Diesen Synthesen liegt die Bildung von Guanin auf folgendem Wege zu Grunde:

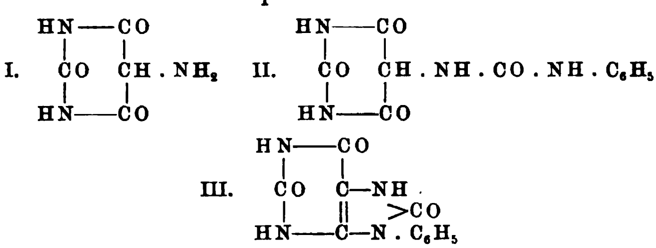


Letzteres giebt über eine Isonitroverbindung das Triamin, das mit Ameisensäure glatt Guanin liefert:



Damit ist das Purinskelett geschaffen. Auf die Einzelheiten kann hier nicht näher eingegangen werden. Um zur Harnsäure zu gelangen, mufs statt Ameisensäure Chlorkohlensäureester auf das entsprechende 4,5-Diamino-2-,6-dioxypyrimidin zur Einwirkung gebracht werden. —

Eine Phenylharnsäure (III) stellte E. Fischer[2]) dar, indem er Uramil (I) in alkalischer Lösung mit Phenylcyanat umsetzte und dieses Product mit 20 proc. Salzsäure kochte:



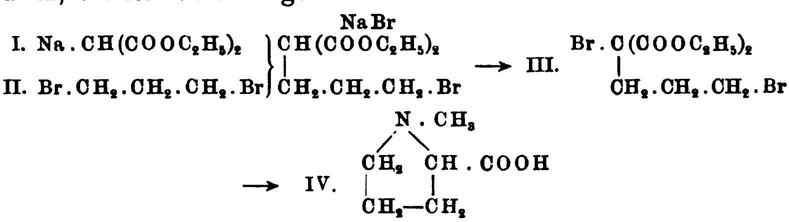
Diese 9-Phenylharnsäure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser und löst sich in siedendem Wasser erheblich leichter als die entsprechende Methylharnsäure.

---

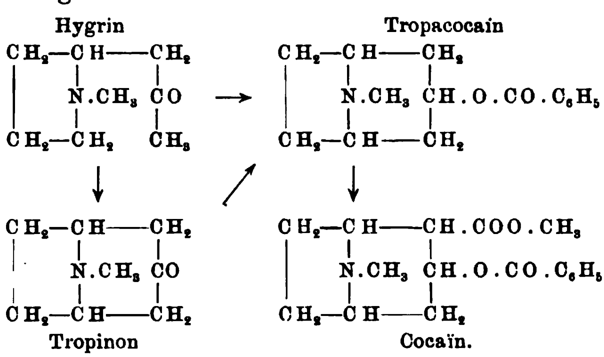
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3035. — [2]) l. c. **33**, 1701.

Wie früher 9-Methylharnsäure in Methylpurin übergeführt wurde, so gelang es E. Fischer und W. v. Löben[1]), die Phenylharnsäure über das Phenyloxydichlor-, Phenyltrichlor-, Phenylmonochlorpurin, Phenyljodpurin in das 9-Phenylpurin zu verwandeln. Letzteres schmilzt bei 162 bis 163° und ist trotz des elektronegativen Phenyls eine ausgesprochene Base, die beständige Salze liefert. Von den beiden Methylpurinen unterscheidet es sich durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser.

Die vielfachen Beschäftigungen in der Alkaloidgruppe können wir nur ganz kurz würdigen. Es sei darauf hingewiesen, dafs R. Willstädter[2]) die Synthese der Hygrinsäure ausführte. Diese Säure wurde von Liebermann und Kühling[3]) durch Oxydation der aus den Truxillo- und Cuskoblättern isolirten Basen Hygrin und Cuskhygrin erhalten. Durch die Synthese der Hygrinsäure (IV) aus Natriummalonester (I), Trimethylenbromid (II), Bromirung (III), Einwirkung von Methylamin, endlich Verseifung:

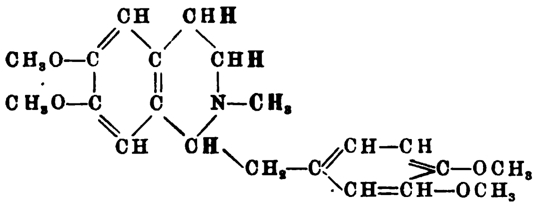


ist ein Einblick gewonnen in den Aufbau des Cocaïns in der Pflanze, sowie in die Beziehungen der Nebenalkaloide Hygrin und Cuskhygrin zum Cocaïn und Tropacocaïn, wie folgende Formeln zeigen:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2279. — [2]) l. c. **33**, 1160. — [3]) l. c. **24**, 433.

Eines der Nebenalkaloide des Opiums, das Laudanosin, haben A. Pictet und B. Athanasescu[1]) aus Papaverin durch Reduction des Chlormethylates mit Zinn und Salzsäure erhalten und da das directe Product optisch inactiv war, mit Hülfe von Chinasäure in die d- und l-Form gespalten, von denen die erstere sich als mit dem natürlichen Laudanosin identisch erwies. Dasselbe ist demnach als das d-N-Methyltetrahydropapaverin aufzufassen:



IV. Anderweitige Verbindungen.

Aus der Fortsetzung[2]) der Arbeiten von F. Swarts[3]) über die organischen **Fluor**derivate sei mitgetheilt, dafs die Substitution von Fluor in der Gruppe CF_3 durch Chlor die Beständigkeit der Verbindungen bedeutend vermindert. Das Chlor läfst sich durch Hydroxyl ersetzen und die so entstehenden, OH und F am selben Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen spalten leicht Fluorwasserstoff ab. Aus der folgenden Zusammenstellung der Siedepunkte aromatischer Derivate ist zu ersehen, dafs die Differenz derselben unter 44° liegt, d. h. also geringer ist als bei den entsprechenden Derivaten der Fettreihe:

				Differenz
$C_6H_5 . CCl_3$	213—214°	$C_6H_5 . CCl_2F$	178°	35—36°
$C_6H_5 . CCl_2F$	178	$C_6H_5 . CClF_2$	142,6	35,4
$C_6H_5 . CClF_2$	142,6	$C_6H_5 . CF_3$	103,5	39,1
$NO_2 . C_6H_4 . CCl_2F$	260	$NO_2 . C_6H_4 . CClF_2$	230	29,5
$NO_2 . C_6H_4 . CClF_2$	230,5	$NO_2 . C_6H_4 . CF_3$	202,5	29
$C_6H_5 . CHCl_2$	208	$C_6H_5 . CF_2H$	133,5	2 × 36,3

Sulfosäuren durch Vacuumdestillation zu isoliren und zwar im Vacuum des Kathodenlichtes, gelang F. Krafft und W. Wilke[4]). Damit ist eine scharfe Charakteristik der folgenden Sulfosäuren und ihr Vergleich mit den analogen Carbonsäuren ermöglicht:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2346. — [2]) Jahrb. 9, 208 (1899). — [3]) Bull. Acad. roy. Belgique 1900, p. 414. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3207.

	$R = SO_3H$		Steighöhe der Dämpfe	$R = CO_2H$	
	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 0 mm		Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 760 mm
$C_6H_5 . R$	66°	135°	90 mm	121°	250°
$\overset{1}{CH_3} . C_6H_4 . \overset{4}{R}$ . .	35	147	65	180	274
$\underset{4}{\overset{1}{CH_3}}\!\!>\!C_6H_4 . \overset{3}{R}$ (CH3 / CH3) . .	48	149	55	132	268
$\overset{1}{Cl} . C_6H_4 . \overset{4}{R}$ . . .	68	148	60	240	—
$\overset{1}{Br} . C_6H_4 . \overset{4}{R}$ . . .	103	155	60	251	—

Drei interessante **Silicium**verbindungen hat J. E. Reynolds[1]) erhalten. Das früher[2]) beschriebene krystallinische Silicophenylamid verliert beim Schmelzen Anilin. Unter den Producten, die dabei entstehen, sind bisher isolirt:

$$C_6H_5 . N{=}Si{=}N . C_6H_5 \qquad C_6H_5 . N{=}Si\!\begin{array}{l}\diagup NH . C_6H_5\\ \diagdown NH . C_6H_5\end{array} \qquad \begin{array}{c}C_6H_5 . N{=}Si\diagdown\\ \vert\\ C_6H_5 . N{=}Si\diagup\end{array}\!\!>\!N . C_6H_5\ (?)$$

Der erste Körper, das Silicodiphenylimid, existirt in zwei Modificationen, von denen eine in Benzol löslich, die andere unlöslich ist. Fortgesetztes Erhitzen führt diesen Körper in den dritten über. Der mittleren Formel entspricht das Silicotriphenylguanidin, das in kleinen rhombischen Prismen krystallisirt und wie alle derartigen organischen Siliciumverbindungen durch Säuren, Wasser und Alkohol zersetzt wird.

Wir können auch in diesem wie im vorigen Jahre unseren Bericht schliefsen mit der Aufführung interessanter neuer **Quecksilber**verbindungen und zwar diesmal solcher der aliphatischen Reihe. K. A. Hofmann, J. Sand, E. Eichwald[3]) einerseits, E. Biilmann[4]) andererseits haben Mercurisalze mit Olefinen und mit Allylalkohol in Reaction gebracht. Im ersten Falle bilden sich Doppelsalze,

$$HO . CH_2 . CH_2 . Hg . Cl + HgCl_2,$$

aus denen durch Behandeln mit Kali und Kohlensäure das Sublimat entfernt werden kann. Obiger Körper heifst Aethanolmercurichlorid, Schmelzp. 155°. Auch das analoge Bromid wurde dargestellt und zu Monobromquecksilberessigsäure oxydirt:

$$HO . CH_2 . CH_2 . Hg . Br \longrightarrow HO . CO . CH_2 . Hg . Br.$$

[1]) Chem. Soc. Journ. 77, 836. — [2]) l. c. 55, 474. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1338—1384, 2692—2700. — [4]) l. c. 33, 1641.

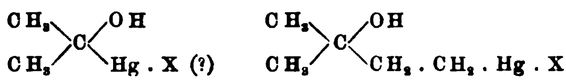
Verbindungen des folgenden Typus

$$CH_2:CH.Hg.X$$

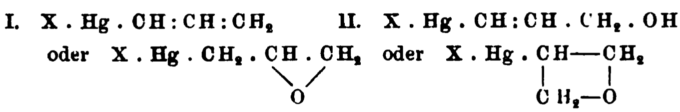
liefsen sich nur mit dem Jodid und Nitrat darstellen. Auch Aethylätherquecksilbersalze

$$Cl.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg.Cl$$

konnten erhalten werden, indem z. B. aus concentrirter Mercurisulfatlösung durch Aethylen ein dem obigen Aethanoldoppelsalz entsprechendes Product $C_6Hg_4(SO_4)_2O_4H_{10}$ gefällt wurde, das dann in Kali gelöst, mit Halogenalkali versetzt, schliefslich durch Kohlensäure abgeschieden wurde. Auch Propylen und Butylen wurden in Reaction gebracht. Ersteres scheint nur Derivate des Isopropyl-, letzteres solche des tertiären Butylalkohols zu bilden:



Der Allylalkohol liefert je nach der Art der Einwirkung Allenquecksilbersalze (I) oder Allylalkoholmercurisalze (II)



- - -

Physiologische Chemie.

Von

F. Röhmann.

Am 10. Juni 1900 starb Willy Kühne, seit 1871 als Nachfolger von Helmholtz der Vertreter der Physiologie in Heidelberg. Die physiologische Chemie verdankt ihm eine Reihe von Arbeiten, welche die Grundlage für zahlreiche Untersuchungen Anderer geworden sind. Er entdeckte, daſs man durch Auspressen gefrorener Muskeln eine alkalisch reagirende Flüssigkeit erhält, welche anscheinend von selbst unter Abscheidung eines globulinähnlichen Eiweiſskörpers, des von ihm sogenannten Myosins, gerinnt. Er zeigte, daſs das eiweiſsverdauende „Enzym" des Pankreas, das „Trypsin", die Eiweiſskörper unter Bildung von Tyrosin und Leucin spaltet, und fand eine Methode zur Isolirung dieses Enzyms. Er trennte die Producte der Pepsinverdauung in die verschiedenen Gruppen der Albumosen und Peptone. Seine letzte gröſsere Arbeit betraf die Bedeutung des Sauerstoffs für die Protoplasmabewegung.

Eiweiſsstoffe.

Literatur. Otto Cohnheim gab in Bd. IX von Roscoe-Schorlemmer's „Ausführlichem Lehrbuch der Chemie", Braunschweig 1900, eine Darstellung der Chemie der Eiweiſskörper, welche sich durch knappe, hübsche Form, Vollständigkeit und durch eigenes Urtheil des Verfassers auszeichnet. Das als Sonderabdruck erschienene Werkchen kann bestens empfohlen werden. Eine solche Zusammenstellung ist um so verdienstlicher, als gerade die Eiweiſskörper, wie auch aus dem Folgenden zu ersehen, im Vordergrunde des physiologisch-chemischen Interesses stehen.

F. Gowland Hopkins[1]) giebt eine genaue Anweisung zur Darstellung von krystallisirtem Albumin aus Eiereiweifs, die auch hier auf der fractionirten Fällung und zwar mit angesäuerter[2]) Ammonsulfatlösung beruht. Die erhaltenen Krystalle liefsen sich durch Waschen mit einer gesättigten Chlornatriumlösung, die 1 Proc. Essigsäure enthielt, vollkommen von Schwefelsäure befreien, ohne ihre Form zu verändern oder ihre Löslichkeit in Wasser einzubüfsen. Die Ausbeute betrug 50 g aus einem Liter Eiereiweifs. Der Körper galt als rein, wenn er beim Umkrystallisiren ein unverändert bleibendes Drehungsvermögen von — 30,70° zeigte. Die Zusammensetzung war: 52,70 Proc. C, 7,12 Proc. H, 15,43 Proc. N, 1,57 Proc. S, 0,063 Proc. Asche.

Ein mit diesem fast vollkommen übereinstimmendes Ovalbumin erhielten in ähnlicher Weise auch Thomas B. Osborne und Georg F. Campbell[3]), nur fällt der Gehalt an Phosphor (0,122 Proc.) auf. Sie beschreiben auch die anderen, neben dem Ovalbumin in Hühnereiweifs enthaltenen Eiweifsstoffe, ein „Conalbumin", welches bei einer niedrigeren Temperatur als das Ovalbumin coagulirt, ein Ovomucin und das Ovomucoid[4]). Letzteres hatte ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D$ — 61,2° und enthielt 49,02 Proc. C, 6,45 Proc. H, 12,71 Proc. N, 2,38 Proc. S, 29,44 Proc. O.

Auch einen ganz anderen Eiweifskörper, der zuerst von Bence-Jones und später wiederholt im Harn von Kranken, und zwar von solchen, die an bestimmten Geschwülsten litten, aufgefunden wurde, gelang es A. Magnus-Levy[5]) aus Ammonsulfatlösung in krystallinischem Zustande zu erhalten. Durch das eingehende Studium desselben kommt er zu dem Schlusse, dafs derselbe nicht, wie Huppert annahm, eine Heteroalbumose ist, überhaupt keine Albumose[6]), sondern eine den echten Eiweifskörpern nahestehende Substanz, welche unter Anderem gerade durch das Fehlen des Heteroalbumosecomplexes und durch die gleichzeitige Anwesenheit der Kohlehydratgruppe charakterisirt ist.

Aufser mit dem Weifsen des Hühnereies beschäftigten sich Osborne und Campbell[7]) auch mit den Proteïden des Eidotters. Letztere bestehen im Wesentlichen aus einer in Kochsalz löslichen Verbindung eines Proteïns mit Lecithin. Durch Behandlung mit Alkohol wird dieselbe zerlegt und es entsteht ein

[1]) The Journ. of physiol. 25, 306 (1900). — [2]) Vergl. Jahrb. 9, 210 (1899). — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 422; Chem. Centralbl. 1900, II, 539. — [4]) Vergl. Jahrb. 3, 235 (1893). — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 200 (1900). — [6]) Jahrb. 7, 207 (1897). — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 413; Chem. Centralb. 1900, II, 539.

in Kochsalz unlöslicher Eiweifskörper, der 51,24 Proc. C, 7,16 Proc. H, 16,38 Proc. N, 1,04 Proc. S, 0,94 Proc. P, 23,24 Proc. O enthält. Dieses „Nucleovitellin“ und das Paranucleïn, welches aus ihm bei der Pepsinverdauung entsteht, scheinen Verbindungen ein und desselben „Vitellins“ mit Phosphorsäure oder einem sehr einfachen organischen Derivat der Phosphorsäure zu sein. Durch fractionirte Fällung mit Ammonsulfat stellte Alfred Grofs[1]) aus dem Eigelb ein Dotterglobulin dar und ein Dottervitellin, welches selbstverständlich von dem Nucleovitellin Osborne's verschieden ist.

Das Nucleoproteïd des Pancreas gewann F. Umber[2]), indem er die Selbstverdauung der Drüse durch starkes Abkühlen verhinderte, mit kalter Kochsalzlösung extrahirte und mit Essigsäure fällte. Es enthielt 51,35 Proc. C, 6,81 Proc. H, 17,12 Proc. N, 21,63 Proc. O, 1,67 Proc. P, 1,29 Proc. S, 0,13 Proc. Fe. Beim Kochen mit Säuren lieferte es nur Guanin[3]). Es unterscheidet sich hierdurch unter Anderem auch von den Nucleoproteïden des Gehirns, welche nach P. A. Levene[4]) aufser Guanin noch Adenin und Xanthin, aber kein Hypoxanthin enthalten.

Der Adenin- und Guanincomplex fand sich in zwei Nucleohistonen, welche sich durch ihr verschiedenes Verhalten zu Ammonsulfat unterscheiden und von Malengreau[5]) aus der Thymusdrüse gewonnen wurden. An der Existenz von Nucleohistonen werden aber Zweifel erweckt durch Ivar Bang[6]). Nach den Versuchen desselben erhält man durch Extraction des Thymus mit 0,9 Proc. Chlornatriumlösung neben wenig Albumin und Globulin nur ein Nucleoproteïd; extrahirt man zuerst mit Kochsalzlösung und hierauf mit Wasser, so gewinnt man einen Extract, aus welchem durch 0,9 Proc. Kochsalzlösung neben anderen Substanzen Nucleïnsäure gefällt wird, während aus dem Filtrate des so erzeugten Niederschlages durch Sättigen mit Kochsalz auch Histon gewonnen werden kann; ein chemisches Individuum „Nucleohiston“ giebt es nach Bang nicht, eine Ansicht, die von Kossel[7]) bekämpft wird.

Zu Gunsten von Bang sprechen die Versuche von Schmiedeberg und Herlant. O. Schmiedeberg[8]) stellt nach einer neuen Methode (Fällung als Kupfer-Alkaliverbindung) die Nucleïnsäure aus der Lachsmilch dar. Die elementare Zusammensetzung

---

[1]) Zur Kenntnifs des Ovovitellins, Inaug.-Diss. Strafsburg 1899. — [2]) Zeitschr. f. klin. Med. 40, 464; Centralbl. f. Physiol. 14, 462 (1900). — [3]) Vergl. Jahrb. 8, 248 (1898). — [4]) Arch. of Neurol. and Psychopath. II, 1/2, p. 3; Centralbl. f. Physiol. 14, 59 (1900). — [5]) La Cellule 17, 2, p. 337; Centralbl. f. Physiol. 14, 513 (1900). — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 508 (1900). — [7]) Ibid. 30, 520 (1900). — [8]) Arch. f. exp. Path. 43, 57 (1899).

entsprach der Formel $C_{40}H_{56}N_{14}O_{16} . 2P_2O_5$. Sie liefert bei der Zersetzung Adenin und Guanin neben einem Complex $C_{30}H_{46}N_4O_{15} . 2P_2O_5$, den Schmiedeberg als Nucleotinphosphorsäure bezeichnete. Da sich aus der Nucleïnsäure beim Kochen mit Salzsäure aller Phosphor in Form von Phosphorsäure abspalten läfst, ist diese Nucleotinphosphorsäure als Phosphorsäureester einer phosphorfreien Substanz — Nucleotin — zu betrachten. Mit derselben sind ein Molekül Guanin und ein Molekül Adenin zwar fest, aber salzartig verbunden.

Die Nucleïnsäure, welche Léon Herlant[1]) nach dem gleichen Verfahren auch aus unreifer Lachsmilch und aus der Thymusdrüse erhielt, hatte die gleiche elementare Zusammensetzung. Letztere lieferte bei der Spaltung ebenfalls Guanin und Adenin. Diese Nucleïnsäure ist auch nach der Ansicht von Herlant zum Theil salzartig an Eiweifs gebunden. Nach Schmiedeberg ist es „trotz der darüber bestehenden positiven Angaben noch nicht sicher festgestellt, ob die Nucleïnsäuren und Nucleïne (die Verbindungen der Nucleïnsäuren mit dem Protamin und mit anderen biuretartig reagirenden Stoffen) sich mit den wahren Eiweifsstoffen zu einheitlichen, wohl charakterisirten Verbindungen vereinigen“.

Die von Herlant aus der Hefe dargestellte Mykonucleïnsäure gab beim Kochen mit Säuren aufser Guanin und Adenin einen reducirenden Körper. Die Zusammensetzung ihrer Kupferverbindung entsprach der Formel $C_{36}H_{48}Cu_2N_{14}O_{20} . 2P_2O_5$.

Die Nucleïnsäure aus dem Embryo des Weizens und ihre Proteïnverbindungen werden von Thomas B. Osborne und George F. Campbell[2]) beschrieben.

Producte der Eiweifszersetzung.

Behandelt man krystallinisches Eiereiweifs (52,26 Proc. C, 7,4 Proc. H, 15,19 Proc. N, 1,23 Proc. S., 23,92 Proc. O), am besten bei Bruttemperatur und Gegenwart von Platinmohr, in schwach saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht nach Fr. N. Schulz[3]) ein Niederschlag, Oxyproteïn, welcher nach Auflösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Säure 50,85 Proc. C, 6,74 Proc. H, 14,62 Proc. N, 1,2 Proc. S, 26,6 Proc. O enthält. Er giebt noch die Gruppenreactionen der Eiweifsstoffe, und es scheint, als ob ohne eine tiefer greifende Veränderung nur die Oxydation einer vorher indifferenten Gruppe

[1]) Arch. f. exp. Path. 44, 148 (1900). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 379; Chem. Centralbl. 1900, II, 538. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 86 (1900).

zu einer sauren Gruppe stattgefunden hat. Bei Gegenwart von stärkeren Säuren oder Alkalien erfolgt Peptonbildung.

Ueber die Einwirkung der Alkalien auf Eiweifs liegen zwei Arbeiten vor:

Otto Maas[1]) liefs ein Sechzehntel- bis Vierfach-Normalalkali bei 15°, 40°, 90° C. 1 bezw. 4, 16 bis 48 Stunden auf Eiereiweifs oder krystallisirtes Serumalbumin einwirken. Es ergaben sich hierbei sehr wesentliche Unterschiede gegenüber der Wirkung von verdünnten Säuren, wie sie von F. Goldschmidt[2]) beobachtet wurde. Wurde nach Einwirkung der Säure neutralisirt, so enthielt der Niederschlag neben Albuminsäure eine in Alkohol lösliche „Alkalialbumose" (53,57 Proc. C, 7,19 Proc. H, 13,62 Proc. N, 2,13 Proc. S, 23,49 Proc. O, $[\alpha]_D$ — 49,4°). Die Bildung anderer Albumosen war nur geringfügig. Es scheint also, als ob unter tiefer greifender Wirkung des Alkalis andere primäre Producte als bei der Säurewirkung entstehen, welche nicht zur Bildung der gewöhnlichen Albumosen führen.

Als Endproducte der Zersetzung von Eiweifs durch Barythydrat hatte Schützenberger bekanntlich Kohlensäure, Ammoniak und angeblich auch Oxalsäure gefunden und auf Grund des Verhältnisses zwischen der Menge der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Ammoniaks die Hypothese aufgestellt, dafs das Eiweifs ein complexes Ureïd bezw. Oxamid sei. J. Habermann und R. Ehrenfeld[3]) unterzogen die Angaben Schützenberger's einer Nachprüfung. Sie zeigen zunächst an dem „Entwickelungsgange, den die Schützenberger'sche Theorie genommen hat, die widerspruchsvollen Züge, an denen das Bild krankt, welches uns der französische Forscher von dem Bau des Eiweifsmoleküls gezeichnet hat". Die Wiederholung der Versuche selbst ergiebt dann weiter, dafs, wie schon Nasse beobachtete, die Einwirkung von Barythydrat auf Eiweifs bei 100° eine sehr unregelmäfsige ist. Habermann und Ehrenfeld sahen sich veranlafst, diese Untersuchungsmethode ganz aufzugeben und zur Zersetzung des Eiweifses mit concentrirter Kalilauge überzugehen. Im Gegensatze zu Schützenberger finden sie höchstens Spuren von Oxalsäure und das Verhältnifs von Kohlensäure zu Ammoniak, das im Harnstoff 1,28 ist, betrug in ihren Versuchen nur 0,28 bezw. 0,31. Die Oxamingruppe fehlt also dem Eiweifs, und aus dem Verhältnisse zwischen dem bei der Zersetzung durch Alkalien entstehenden Ammoniak und der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure lassen sich auf harnstoffbildende Gruppen keine Rückschlüsse machen.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 61 (1900). — [2]) Vergl. Jahrb. 9, 214 (1899). — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 453 (1900).

Geeigneter als die Einwirkung der Alkalien hat sich bisher die Einwirkung der Säuren für die Ermittelung der Constitution des Eiweifses erwiesen. Es entstehen unter dem Einflusse derselben verschiedene Gruppen von Spaltungsproducten, von denen eine jede den Stickstoff in gleicher Weise gebunden enthält. Es ist selbstverständlich von grofsem Werthe, zu ermitteln, wie sich der Stickstoff der Menge nach auf diese Gruppen vertheilt. Walther Hausmann[1]) versuchte dies nach einer bereits früher erwähnten[2]) Methode. Trotzdem gegen dieselbe von Fr. Kutscher[3]) und Yandell Henderson[4]) anscheinend nicht unberechtigte Bedenken erhoben werden, soll doch das Ergebnifs, welches bei Untersuchung verschiedener Eiweifsstoffe erhalten wurde, in folgender Tabelle mitgetheilt werden, da sie immerhin geeignet ist, die Verschiedenheiten der einzelnen Eiweifskörper zu zeigen:

	Amid-stickstoff	Diamino-stickstoff	Monamino-stickstoff	Stickstoff in Summe gefunden statt 100 Proc.
Caseïn	13,37	11,71	75,98	101,06
Krystallisirtes Eier-albumin	8,53	21,33	67,80	97,66
Krystallisirtes Oxy-hämoglobin	6,18	{4,16 / 23,51}	63,26	97,11
Serumglobulin	8,90	24,95	68,28	102,13
Protalbumose des Fibrins	7,14	25,42	68,17	100,73
Globin	4,62	29,37	67,08	101,07
Eiweifskörper d. Coniferensamen	10,3	32,8	56,90	—
Leim	1,61	35,83	62,56	—
Krystallisirtes Edestin	10,25	38,15	54,99	103,39
Heteroalbumose des Fibrins	6,45	38,93	57,40	102,78

Solche Verschiedenheiten müssen natürlich auch hervortreten, wenn man die Bestandtheile der einzelnen Gruppen aufsucht. In dem „Diaminostickstoffe“ sind z. B. die Hexonbasen (Arginin, Histidin und Lysin) enthalten. A. Kossel und Fr. Kutscher[5]) bestimmten direct die Menge dieser drei Basen, welche bei der

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 136 (1900). — [2]) Vergl. Jahrb. 9, 214, 215 (1899). — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 215 (1900). — [4]) Ibid. 29, 47 (1900). — [5]) Ibid. 31, 165 (1900).

Zersetzung verschiedener Eiweifskörper entstehen. Das Resultat zeigt folgende Tabelle:

	Procente des Gesammtstickstoffs				Gewichtsprocente			
	Histidin	Arginin	Lysin	Ammoniak	Histidin	Arginin	Lysin	Ammoniak
Salmin *)	0	87,8	0	0	0	84,3	0	0
Clupeïn	0	83,5	0	0	0	82,2	0	0
Cyclopterin **)	0	67,7	0	?	0	62,5	0	—
Sturin	11,8	63,5	8,4	0	12,9	58,2	12,0	0
Histon (Thymus)	1,79	25,17	8,04	7,46	1,21	14,36	7,7	1,66
Histon (Fischhoden)	3,3	26,9	8,5	3,3	2,34	15,52	8,30	0,74
Leim (Handelsgelatine)	—	16,6	—	1,4	gering	9,3	ca. 5–6	0,3
Glutencaseïn	1,9	8,7	2,5	12,5	1,16	4,4	2,15	2,45
Glutenfibrin	2,43	5,75	0	18,78	1,53	3,05	0	3,89
Mucedin	0,69	5,99	0	20,70	0,43	3,13	0	4,23
Gliadin	1,89	5,12	0	19,51	1,20	2,75	0	4,1
Zeïn	1,41	3,76	0	13,53	0,81	1,82	0	2,56

*) Amidovaleriansäure. — **) 8,3 Proc. Tyrosin.

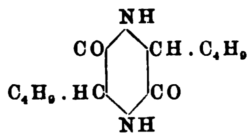
Es treten hier sehr bedeutende Unterschiede in der Constitution der „Eiweifsstoffe“ hervor. Bei den Protaminen ist 67,7 bis 88 Proc. des Gesammtstickstoffs in den Hexonbasen enthalten, bei den Eiweifsstoffen im engeren Sinne nur 6 bis 37 Proc. Die Protamine[1]) zerfallen in zwei Gruppen: Zur ersten gehört das Sturin[2]), welches einen „Trihexonkern“ enthält. Letzterer giebt bei der Spaltung 1 Mol. Histidin, 4 Mol. Arginin und 1 Mol. Lysin; zur zweiten Gruppe gehören Salmin, Clupeïn, Cyclopterin. Sie enthalten nur einen Monohexonkern (Arginin). — Der Trihexonkern findet sich ferner in den durch ihren Reichthum an Hexonbasen vor den anderen Eiweifsstoffen so sehr ausgezeichneten Histonen, aufserdem im Caseïn, Fibrin, Fibrinpepton, Glutencaseïn, Leim und Elastin. Den aus dem Weizenkleber gewonnenen Eiweifskörpern fehlt die lysinbildende Gruppe, sie enthalten einen Dihexokern, der bei der Spaltung Arginin und Histidin liefert. — Da aus dem Arginin durch Spaltung Harnstoff entsteht, so läfst sich aus den angeführten Zahlen auch berechnen, wieviel Harnstoff im mindesten bei der Spaltung der Eiweifsstoffe entstehen kann. Für die Protamine beträgt dies 20 bis 29 Proc., für die Histone etwa 5 Proc., für Leim 3,2 Proc., für die Eiweifs-

[1]) A. Kossel und F. Kutscher, Ueber die Eiweifsstoffe. Sitzungsber. Marburg 1900. — [2]) Vergl. Jahrb. 9, 216 (1899).

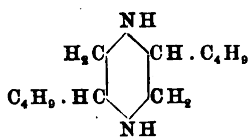
stoffe des Weizenklebers 1 bis 1,5 Proc. vom Gewichte des betreffenden Körpers.

Die aus den verschiedenen Eiweifskörpern erhaltenen Lysine sind nach Yandell Henderson[1]) identisch. E. Schulze[2]) sieht auch im Gegensatze zu Wl. Gulewitsch[3]) keinen Grund, eine Verschiedenheit von thierischem und pflanzlichem Arginin anzunehmen. Letzteres entsteht übrigens nach U. Suzuki[4]) in den Coniferen nicht nur durch Zersetzung der Proteïde, sondern kann sich auch synthetisch aus den den Pflanzen dargebotenen Ammonsalzen und Nitraten bilden. Diejenigen Pflanzen, welche nicht zu den Coniferen gehören, sollen unter denselben Bedingungen kein Arginin, sondern nur Asparagin produciren.

Neben diesen Basen entsteht nach Rudolf Cohn[5]) in geringer Menge eine früher von ihm beschriebene Base, welche er für ein Pyridinderivat hielt. Diese Annahme läfst Cohn auf Grund neuerer Versuche fallen. Jene Base ist auch nicht identisch mit Leucinimid, von dem Cohn zeigt, dafs ihm die Formel



zukommt, besonders auch deswegen, weil es bei der Reduction in



also in Dibutyldiäthylenamin übergeht, eine Beobachtung, die für die etwaige Entstehung ähnlicher Basen im thierischen und pflanzlichen Stoffwechsel nicht ohne Interesse ist.

Eine andere Base, das Thymin, $C_5H_6N_2O_2$, wurde bei der tiefgreifenden Zersetzung mittelst ziemlich concentrirter Schwefelsäure von A. Kossel und A. Neumann[6]) aus verschiedenen Nucleïnsäuren erhalten. Die Darstellung derselben aus den Testikeln des Härings beschreibt Walter Jones[7]). Durch Behandeln mit Brom gewann Letzterer[8]) das Bromthymin, $C_5H_7N_2O_3Br$; H. Steudel und A. Kossel[9]) stellten mittelst

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 320 (1900). — [2]) Ibid. 29, 329 (1900). — [3]) Vergl. Jahrb. 9, 215 (1899). — [4]) Bull. of the College of Agriculture 4, 25; Komata, Tokio, Imp. University; Chem. Centralbl. 1900, II, 126. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 282 (1900). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2753 (1893); 27, 2215 (1894). — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 461 (1900). — [8]) Ibid. 29, 20 (1900). — [9]) Ibid. 29, 303 (1900).

Phosphoroxychlorid das Dichlorthymin, $C_5H_4N_2Cl_2$, dar, das mit dem 4-Methyl-2,6-Dichlorpyrimidin isomer, aber nicht identisch ist. Bei Einwirkung von Jodmethyl auf Thyminkalium bildet sich nach Steudel[1]) ein Isomeres des Trimethyluracils. Durch Nitriren des Thymins und nachfolgende Reduction entsteht ein Körper, welcher die Weidel'sche Reaction giebt. Dieselbe zeigt auch der Körper $C_4H_4N_2O_2$, den Alberto Ascoli[2]) nach der Methode von Jones aus Hefenucleïn darstellte. Diese Reactionen beweisen die Anwesenheit des Pyrimidinkerns in beiden Körpern, und zwar ist der Körper aus dem Hefenucleïn ein Dioxypyrimidin, das Thymin ein Methyldioxypyrimidin. Es ist dies für die Physiologie von besonderer Bedeutung, weil die erwähnten Körper nach Steudel möglicherweise im Stoffwechsel die Vorstufen der Purinkörper sind.

Die oben erwähnten Hexonbasen bilden sich, wie bereits im Laboratorium Drechsel's gefunden wurde, auch bei der Spaltung des Eiweifses durch Trypsin, und wurden besonders durch Kutscher[3]) aus dem als Antipepton bezeichneten Syrup dargestellt. Das Wort Antipepton hat hierdurch nicht mehr dieselbe Bedeutung, die seiner Zeit Kühne mit ihm verband. Es ist kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge, welches auch nach der Ansicht von M. Siegfried[4]) aus verschiedenen Körpern besteht, je nachdem man die Verdauung früher oder später unterbricht. Im ersteren Falle findet man Zwischenproducte, welche M. Siegfried als α- und β-Antipepton bezeichnet. Dieselben haben den Charakter von Säuren und stehen in naher Beziehung zur Fleischsäure; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{17}N_3O_5$ bezw. $C_{11}H_{19}N_3O_5$. Bei länger währender Verdauung verschwinden sie.

Auch die Angaben Kühne's über die Endproducte der Pepsinverdauung erfahren eine Modification. Läfst man das Pepsin monatelang auf Eiweifs einwirken, so vermindern sich nach Meinhard Pfaundler[5]) die Albumosen bis auf Spuren, es bleiben nur geringe Mengen von Pepton übrig neben Producten, welche die Biuretreaction nicht geben, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbar sind und zwischen den einfachst gebauten Peptonen und Aminosäuren stehen. Aminosäuren selbst waren nicht nachweisbar. Dagegen fand Hans Malfatti[6]) sowohl Aminosäuren wie Hexonbasen neben dem sogenannten Tryptophan, wenn er Auszüge der Magenschleimhaut in schwach saurer Lösung wirken liefs,

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 539 (1900). — [2]) Ibid. 31, 161 (1900). — [3]) Vergl. Jahrb. 8, 245 (1898). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 15, 3564 (1900). — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 90 (1900). — [6]) Ibid. 31, 43 (1900).

wobei allerdings die Möglichkeit offen blieb, dafs in der Magenschleimhaut neben dem Pepsin noch ein anderes, besonderes Ferment enthalten war, auf dessen Anwesenheit die Bildung der krystallinischen Verdauungsproducte beruhte. Wie dem auch sei, so scheinen diese Versuche eine Erklärung zu geben für die widersprechenden Ergebnisse, zu denen Hoppe-Seyler und Lawrow einerseits und Kühne und Neumeister andererseits in Bezug auf die Endproducte der Pepsinverdauung gelangt sind, insofern Erstere krystallinische Endproducte fanden, Letztere die Entstehung derselben vermifsten.

Bei der Verdauung von Caseïn mit künstlichem Magensaft erhielt E. Salkowski[1]) neben dem Paranucleïn die Paranucleïnsäure, welche beim Erhitzen der neutralen Lösung mit einem Ferrosalz ein unlösliches Eisensalz (9 Proc. N, 2,5 Proc. P, 22 Proc. Fe) liefert, das vom Thiere leicht assimilirt wird.

Neben den bisher erwähnten Spaltungsproducten bilden sich noch andere Producte, die nach Aussage der Molisch'schen Reaction die Kohlenhydratgruppen des Eiweifses enthalten. Um dieselben zu gewinnen, liefs Leo Langstein[2]) krystallisirtes Ovalbumin erst eine Zeit lang in Kalilauge quellen und kochte dann mit 3 Proc. Salzsäure vier bis fünf Stunden am Rückflufskühler. Das Reductionsvermögen der hierbei entstehenden Flüssigkeit entsprach einem Gehalte von 10 bis 11 Proc. Glucose. Zur Isolirung der reducirenden Substanz verfuhr Langstein nach Seemann[3]). Er erhielt wie dieser Glycosamin. Bei der Spaltung mit concentrirter Salzsäure scheint dasselbe durch secundäre Reactionen zerstört zu werden.

Auch aus der Colloidsubstanz der Eierstockcysten gewann Fr. Müller[4]) Glycosamin neben Ameisensäure und Essigsäure. Dagegen erwies sich ein Spaltungsproduct des Paramucosins, eines Körpers von der Formel $C_{12}H_{23}NO_{10}$, den J. B. Leathes[5]) aus dem Ovarialmucoid, nach vorheriger Verdauung mit Pepsinsalzsäure, als Kupferalkaliverbindung gewonnen hatte, zwar auch als ein Monohexosamin, aber nicht als Glycosamin.

Bei der Spaltung des Glycoproteïds aus der Eiweifsdrüse des Frosches entsteht nach Fr. N. Schulz und Fritz Ditthorn[6]) Galaktosamin.

Hexosen erhielt J. Wohlgemuth[7]) als Osazone, wenn er

---

[1]) Centralb. f. med. Wissensch. 28, 865; Chem. Centralbl. 1901, I, Nr. 4. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 49 (1900). — [3]) Vergl. Jahrb. 9, 217 (1899). — [4]) Verhandl. d. naturf. Ges. in Basel 12, 2 (1900). — [5]) Arch. f. exp. Path. 43, 245 (1899). — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 373 (1900). — [7]) Berl. klin. Wochenschr. 37, 34, S. 745; Centralbl. f. Physiol. 14, 366 (1900).

einen aus Gramineen gewonnenen Eiweifskörper sowie Milchalbumin kurze Zeit mit 9 bis 10 Proc. Salzsäure kochte.

Kohlehydrate.

Der Einflufs, welchen die Configuration auf das Verhalten der Zuckerarten im Stoffwechsel der Pflanzen- und Thierzellen hat, ist bereits wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen [1]). Einige neue Beobachtungen bringt G. Rosenfeld [2]). Er findet, dafs unter denselben Bedingungen von gefütterter Glucose bis 6 Proc., von Mannose 21 bis 25 Proc., von Galaktose 13 bis 70 Proc. unverändert durch den Harn ausgeschieden werden. Pentacetylgalaktose wurde leichter oxydirt als Galaktose. Vom gefütterten Sorbit erschienen 5 Proc., vom Mannit 40 bis 50 Proc., vom Dulcit 60 Proc. im Harn.

Auch die Formose wird nach Versuchen von A. Münch [3]) nur unvollkommen assimilirt, ebenso die Methose von Löw und das β-Methylglucosid. —

Die Kohlehydrate der Nahrung können bekanntlich vorübergehend in der Leber und den Muskeln als Glycogen abgelagert werden. Man hat bisher allgemein angenommen, dafs sich Glycogen „auch aus Eiweifs“ bilden kann. Bernhard Schöndorff [5]) unterwirft die hierüber vorliegende Literatur einer kritischen Betrachtung und kommt zu dem Schlusse, dafs die Entstehung von Glycogen aus Eiweifs nicht einwandsfrei bewiesen ist. Er selbst findet, dafs, wenn er Frösche mit Caseïn füttert, ihr Gehalt an Glycogen nicht zunimmt. Dieses negative Ergebnifs kann damit zusammenhängen, dafs dem Caseïn die „Kohlehydratgruppen“ fehlen, und es ist sehr wohl möglich, dafs, wenn der Versuch mit einem anderen Eiweifskörper wiederholt würde, das Resultat ein anderes wäre.

Mit der Methode der Glycogenbestimmung beschäftigen sich E. Pflüger [6]), Joseph Nerking [7]), E. Bendix und J. Wohlgemuth [8]). Georg Lebbin [9]) meint, dafs das von Pflüger und Nerking angegebene Verfahren nur eine geringfügige Abänderung der von ihm (Pharm. Ztg. 43, 519) ausgearbeiteten Methode ist. —

Fr. N. Schulz [10]) zeigt, dafs die Angaben über das Vorkommen von Cellulose in der Sepia-Schulpe auf einem Irrthum beruhen.

---

[1]) Vergl. Jahrb. 4, 289 (1894); 8, 251 (1898). — [2]) Centralbl. f. innere Med. Nr. 7, 1900. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 493 (1900). — [4]) Vergl. Jahrb. 9, 219 (1899). — [5]) Arch. f. ges. Physiol. 82, 60 (1900). — [6]) Ibid. 80, 350 (1900). — [7]) Ibid. 81, 8, 636 (1900). — [8]) Ibid. 80, 238 (1900). — [9]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 6, 325; Chem. Centralbl. 1900, II, 880. — [10]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 124 (1900).

Fette.

Die Bestimmung des Fettes in den Organen des Thierkörpers ist, wie von Pflüger und seinen Schülern[1]) gezeigt wurde, mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Die von ihm und Anderen angewendeten Methoden werden von Martin Schlesinger[2]) einer Kritik unterzogen und mit einer neuen von G. Rosenfeld[3]) angegebenen Methode verglichen, die im Wesentlichen darauf beruht, dafs die Organe zuerst mit Alkohol ausgekocht und dann mit Chloroform extrahirt werden.

Auch mit der Frage nach der Form, in welcher die Fette der Nahrung vom Darm aufgenommen werden, beschäftigt sich E. Pflüger[4]). Er bestreitet die Richtigkeit der bisher geltenden Anschauung, der zu Folge die Fette in Form kleinster Tröpfchen die oberste Zellschicht des Darmes durchwandern und kehrt zu älteren Anschauungen zurück, nach welchen die Fette gelöst als Seifen resorbirt werden. An der Discussion über diese Frage betheiligten sich Hofbaur[5]), V. Henriques und C. Hansen[6]), H. Friedenthal[7]) und J. Munk[8]), von denen besonders der Letztere die Vorstellungen E. Pflüger's lebhaft bekämpft.

Ein derartiger Streit mufs demjenigen sehr wunderbar vorkommen, welcher sieht, dafs die Fette der Nahrung nicht nur bei den Säugethieren und Vögeln, sondern, wie Versuche von G. Rosenfeld[9]) zeigen, auch bei den Fischen, anscheinend ohne eine Veränderung zu erleiden, im Körper abgelagert werden.

Neben der Aufspeicherung von Nahrungsfett erfolgt aber auch im Körper eine Bildung von Fett aus Kohlehydraten. In den Versuchen von Rosenfeld zeichnete sich das Fett, das sich in dieser Weise bei Gänsen bildete, durch einen höheren Schmelzpunkt und niedrigere Jodzahl gegenüber dem Fett bei gewöhnlicher Nahrung aus. Diese Beobachtung ist aber durchaus nicht zu verallgemeinern.

Zur Frage, ob Fett auch aus Eiweifs entsteht, liefert A. E. Taylor[10]) einen Beitrag, indem er durch exacte Versuche zeigt, dafs bei der Phosphorvergiftung die Menge des Fettes im Organismus der Frösche nicht, wie man bisher vielfach angab, zunimmt, sondern sich ebenso wie die des Glycogens und Eiweifses unter dem Einflusse der Giftwirkung und des Hungers vermindert.

---

[1]) Vergl. Jahrb. 7, 214 (1897). — [2]) Inaug.-Diss. Breslau 1900. — [3]) Centralbl. f. innere Med. 1900, Nr. 33. — [4]) Arch. f. ges. Physiol. 81, 375; 82, 303 (1900). — [5]) Ibid. 81, 263 (1900). — [6]) Centralbl. f. Physiol. 14, 313 (1900). — [7]) Ibid. 14, 258 (1900). — [8]) Ibid. 14, 121, 409 (1900). — [9]) Berl. klin. Wochenschr. 1899, Nr. 30. — [10]) The Journ. of exp. Med. 4, 1899.

Der Aether- oder Chloroformextract der Organe, den man in den erwähnten Versuchen als „Fett“ bestimmt, enthält nur zum Theil Triglyceride der Fettsäuren. Von anderen Bestandtheilen desselben sind bisher nur bekannt das Cholesterin und seine Ester, das Lecithin und die als Protagon und Jecorin bezeichneten Stoffe. Die relativen Mengen dieser Stoffe unterliegen anscheinend erheblichen Schwankungen. Unter den verschiedenen Organen zeichnet sich das Blut und der Chylus durch seinen Gehalt an Cholesterin und Cholesterinestern[1]) aus, wie auch aus den Untersuchungen von Erben[2]) über die chemische Zusammensetzung des menschlichen Chylusfettes zu ersehen ist, enthält aber noch andere, in Aether lösliche Substanzen, welche nach Weigert[3]) bei der Digestion einer vermuthlich fermentativen Spaltung unterliegen. Im Eigelb finden wir (vergl. oben S. 225) neben Neutralfett kleine Mengen Cholesterin und in relativ grofsen Mengen Lecithin. Zur Darstellung des letzteren giebt Peter Bergell[4]) eine Methode an, welche auf der Fällung durch Cadmiumchlorid in alkoholischer Lösung und der Zerlegung des Cadmiumdoppelsalzes mit Ammoniumcarbonat beruht. Seine Menge, und zwar sowohl die des freien wie des gebundenen Lecithins, bestimmte Adolf Juckenack[5]). Derselbe stellte auch die Vertheilung des Phosphors auf Lecithin, Nucleïn und Phosphate im Gelbei fest. Auch die Milch enthält Lecithin. Rob. Burow[6]) vergleicht die in der Milch von Kalb, Hund und Mensch enthaltenen Mengen mit dem Gewichte des Gehirns der betreffenden Thiere und spricht die Vermuthung aus, dafs die im Lecithingehalte der Milch verschiedener Thiere gefundenen Unterschiede in Beziehung stehen zum Wachsthume des Gehirns. Es liefert das Material zum Aufbau der Protagone, mit deren Untersuchung sich Emil Wörner und H. Thierfelder[7]) befafsten. Dieselben gewannen ein krystallisirendes Cerebrin.

Blut.

Arthur Schwandtke[8]) fand, dafs die Oxyhämoglobinkrystalle aus Taubenblut zur sphenoidischen (tetraëdrischen) Hemiedrie des tetragonalen Systems gehören.

Rich. v. Zeyneck[9]) zeigt durch spectrophotometrische Untersuchung, dafs das in feinen Nadeln bezw. sechsseitigen Tafeln krystallisirende Methämoglobin auch optisch ein gut charakteri-

[1]) Vergl. Jahrb. 8, 252 (1898). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 436. — [3]) Arch. f. d. ges. Physiol. 82, 86 (1900). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2584 (1900). — [5]) Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genufsmittel 1899, S. 905; Chem. Centralbl. 1900, I, 304. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 495 (1900). — [7]) Ibid. 30, 542 (1900). — [8]) Ibid. 29, 486 (1900). — [9]) Arch. f. Physiol. 1899, S. 460.

sirtes Individuum ist. Stellt man es aus dem Oxyhämoglobin mittelst Ferricyankalium her, so wird es zunächst in Hämoglobin und freien Sauerstoff dissociirt. Hierbei tritt nach G. Hüfner[1]) nicht 1 At., sondern nahezu 1 Mol. Sauerstoff aus, wodurch die Vermuthung von Hoppe-Seyler, dafs das Methämoglobin nur durch Entziehung eines Theiles des locker gebundenen Sauerstoffs aus dem Oxyhämoglobin entsteht, sich als unrichtig erweist. Auch Hydroxylamin führt Oxyhämoglobin in Methämoglobin über, dagegen nicht Hydrazin, dieses reducirt stärker und bildet, im Ueberschusse angewendet, Hämochromogen.

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Blausäure, Rhodankalium auf Methämoglobin entstehen nach Rud. Kobert[2]) durch ihre Farbe und besonders durch ihr Verhalten vor dem Spectrum charakterisirte Verbindungen des Methämoglobins.

Das von Bock beschriebene Photomethämoglobin ist, wie John Haldane[3]) zeigt, mit dem Cyanmethämoglobin identisch. Es entsteht dadurch, dafs das Licht auf das überschüssige Ferricyankalium einwirkt, welches zur Darstellung des Methämoglobins benutzt wurde.

Bei der Verdauung von Oxyhämoglobin mit Pepsinsalzsäure bildet sich nach Rich. v. Zeyneck ein Hämin von der Formel $C_{34}H_{34}N_5FeClO_4$, das sich von anderen Häminen durch seinen höheren Stickstoffgehalt auszeichnet. Löst man dasselbe in verdünnter Lauge und fällt mit Schwefelsäure, so erhält man das Hämatin $C_{34}H_{35}N_5FeO_5$. Aus diesem läfst sich durch Hydrazin[4]) ein Hämochromogenammonium darstellen.

Die Erklärung für die obigen Formeln und eine Reihe von Widersprüchen, die sich in der Literatur über die Zusammensetzung des Hämins finden, wird sich vermuthlich geben lassen auf Grund der wichtigen Beobachtungen, welche M. Nencki und J. Zaleski[5]) bei Untersuchung des Hämins machten. Nachdem Nencki und Sieber schon früher angegeben hatten, dafs das Hämin als Salzsäureester des Hämatins aufzufassen ist, wird nachgewiesen, dafs das nach dem Verfahren von Schalfejeff dargestellte Hämin ein Acethämin $C_{34}H_{33}O_4N_4ClFe$ ist, welches sich vom Hämin nur durch die Acetylgruppe unterscheidet. Dieses Acethämin enthält noch zwei freie Hydroxylgruppen, denn es lassen sich ein Mono- und Diäthyläther desselben darstellen. Auch das Hämin selbst liefert einen Dimethyläther $C_{32}H_{29}(CH_3)_2 . ON_4ClFe$. Behandelt man Acethämin mit BrH, so wird gleichzeitig mit dem Eisen auch das Chlor und Acetyl abgespalten, es

---

[1]) Arch. f. Physiol. 1899, S. 481. — [2]) Arch. f. d. ges. Physiol. 82, 603 (1900). — [3]) The Journ. of Physiol. 25, 230 (1900). — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 126 (1900). — [5]) Ibid. 30, 384 (1900).

entsteht Hämatoporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Letzteres enthält ebenfalls noch zwei durch Alkyl ersetzbare Wasserstoffatome. Bei der Behandlung des Hämatoporphyrins mit Essigsäureanhydrid entsteht ein anhydrisches Monoacetylhämatoporphyrin. Ein Tetrahydroproduct des anhydrischen Hämatoporphyrins ist das Hexahydrohämatoporphyrin, welches sich nach früheren Untersuchungen von M. Nencki unter dem Einflusse verschiedener Reductionsmittel aus Hämin oder Hämatoporphyrin bildet.

Löst man Hämin oder Hämatoporphyrin in Eisessig und läfst auf diese Lösung Chromsäure wirken, so entstehen nach William Küster[1]) die Hämatinsäuren[2]). Das primäre Product, welches sich hierbei bildet, ist eine charakteristische einbasische, früher als zweibasische Hämatinsäure bezeichnete Säure $C_8H_9NO_4$:

$$C_5H_7\begin{matrix}CO\\CO\\COOH\end{matrix}\!\!>\!NH$$

aus welcher durch Einwirkung von Alkali der Körper $C_8H_8O_5$, das partielle „Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure" $C_8H_{10}O_6$ entsteht. Demselben kommt anscheinend die Formel:

$$C_5H_7\begin{matrix}CO\\CO\\COOH\end{matrix}\!\!>\!O$$

zu. Durch Reduction mit Jodwasserstoff entstehen Tricarbonsäuren von der Formel $C_8H_{12}O_6$, unter diesen eine Säure, welche mit der von Auwers dargestellten Aethyltricarballylsäure eine weitgehende Aehnlichkeit aufwies. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf $C_8H_8O_5$ entstand ein Imid, das bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure anscheinend in das Imid der Methyläthylmaleïnsäure überging. Es würden sich hiernach die Hämatinsäuren von einer carboxylirten Methyläthylmaleïnsäure ableiten. —

Hämatoporphyrin tritt bekanntlich nach längerem Gebrauche von Sulfonal im Harne des Menschen auf, nach Versuchen von Otto Neubauer[3]) auch im Harne von Kaninchen, aber nicht in dem von Hunden. Bei beiden gehen selbst kleine Mengen von Hämatoporphyrin nach Einspritzung unter die Haut in die Galle über, es wird also nicht, wie Nencki und Sieber vermutheten, im Organismus zurückgehalten und zur Hämoglobinbildung verwendet. Aehnlich dem Sulfonal verhalten sich beim Kaninchen die Homologen desselben, auch solche, die keine schlaf-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3021 (1900); Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 185 (1900). — [2]) Vergl. Jahrb. 9, 221 (1899). — [3]) Arch. f. exp. Path. 43, 456 (1900).

machende Wirkung haben, ferner Diäthylsulfon, aber nicht Aethylsulfonsäure.

Milch.

N. Sieber[1]) studirte die Umicoff'sche Reaction: 5 ccm Milch werden mit 2,5 ccm 10proc. wässerigem Ammoniak 15 bis 20 Minuten im Wasserbade bei 60° erwärmt. Hierbei nimmt Frauenmilch eine violettröthliche Färbung an, deren Nüance mit der Zeit seit Beginn der Lactation allmählich an Stärke zunimmt, im vierten bis achten Monat ihr Maximum besitzt, später aber in der Stärke schwankt. Kuhmilch giebt diese Reaction nicht. Welcher Bestandtheil der Frauenmilch sie bedingt, hat sich bisher noch nicht feststellen lassen. —

Im Gegensatze zur Kuhmilch enthält die Milch der Menschen und ebenso die der Hunde nach Zuntz und Ussow[2]) nur sehr wenig flüchtige Fettsäuren. Die Menge derselben nimmt nicht zu nach der Eingabe von Buttersäure oder deren Estern. Man kann hieraus schliefsen, dafs auch beim Rinde die flüchtigen Fettsäuren der Milch nicht von resorbirten flüchtigen Fettsäuren des Darmes herstammen. —

Nach Bernhard Schöndorff[3]) sind die von Camerer und Söldner für den Harnstoffgehalt der Frauenmilch angegebenen Zahlen zu klein. Verfasser findet im Mittel 0,0484 Proc. —

Erwin Kobrak[4]) giebt ein neues Verfahren an, um das Caseïn aus der Frauenmilch abzuscheiden. Durch wiederholtes Auflösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Essigsäure läfst es sich in einen Körper überführen, der sich in Acidität und Gerinnbarkeit dem Kuhcaseïn nähert. Uebrigens unterscheidet es sich von diesem sehr wesentlich durch seine elementare Zusammensetzung, sowie dadurch, dafs es eine intensive Molisch'sche Reaction giebt.

Harn.

Wilhelm His jun. und Theodor Paul[5]) stellten mit Hülfe der exacten physikalisch-chemischen Methoden das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen genauer fest, als dies bisher geschehen war. Von den erhaltenen Resultaten sei erwähnt, dafs Harnsäure sich bei 18° in reinem Wasser löst im Verhältnisse 1:39480. Hierbei sind 9,5 Proc. derselben in $H^{\cdot}$ und $C_5H_3N_4O_3'$ zerfallen. Durch Zusatz von starken Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) vermindert sich die Löslichkeit auf

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 101 (1900). — [2]) Arch. f. Physiol. 1900, S. 380. — [3]) Arch. f. d. ges. Physiol. 81, 42 (1900). — [4]) Ibid. 80, 69 (1900). — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 1 (1900).

1:43620. Bis zu einem Gehalte, der etwa einer sechsfachen Normalsäure entspricht, bildet Harnsäure keine positiven Ionen im Gegensatze zu anderen Körpern der Purinreihe. Scheidet man bei quantitativen Bestimmungen die Harnsäure aus ihren Salzen in wässeriger Lösung durch Salzsäure oder besser Schwefelsäure ab, so erhält man genaue Resultate, wenn die Uebersättigungserscheinungen durch Schütteln vermieden werden und für den in Lösung zurückbleibenden Theil eine Correctur von 2 mg für 100 ccm Flüssigkeit (bei 18°) angebracht wird.

Enthält die Lösung eines harnsauren Salzes gleichzeitig Nucleïnsäure oder Thyminsäure, so läfst sich die Harnsäure, wie sowohl Kossel und Goto[1]) als auch Minkowski[2]) fanden, nicht durch Säuren aus ihren Salzen abscheiden. Es ist dies übrigens nicht so besonders auffallend, wenn man sich erinnert, dafs selbst das Verhalten von Metallsalzen durch die Anwesenheit von Alkaliverbindungen der Eiweifskörper — vermuthlich durch Bildung complexer Ionen — beeinflufst wird. Es kommt diese Eigenschaft wohl auch nicht blofs der Nucleinsäure oder Thyminsäure allein zu, sondern vermuthlich auch anderen Eiweifssubstanzen, welche Säurecharakter haben. Die zweckmäfsige Abscheidung derartiger Stoffe ist daher durchaus erforderlich, wenn man bei der Bestimmung der Harnsäure und anderer Purinkörper in Blut und Organen genaue Resultate erhalten will. Dies zeigen auch Versuche von W. His jun. und W. Hagen[3]), mittelst deren sie die bisher zu diesem Zwecke verwendeten Methoden einer Prüfung unterziehen.

Auch im Harn sind bekanntlich Substanzen enthalten — es sei besonders an den Harnstoff erinnert —, welche die Fällung der Harnsäure durch Säuren verhindern. Die Harnsäure läfst sich aber leicht durch Ammonsalze aussalzen. Das so abgeschiedene harnsaure Ammoniak ist bisher meist durch Titration mit Permanganat in saurer Lösung bestimmt worden.

E. Wörner[4]) empfiehlt dagegen Harn mit Chlorammonium zu fällen, aus dem harnsauren Ammoniak das Ammoniak durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge auszutreiben und in der alkalischen Lösung den Stickstoff nach Kjeldahl zu bestimmen. Weniger einfach scheint das Verfahren von Adolf Jolles[5]). Dieser benutzt zur Fällung der Harnsäure essigsaures Ammôn und oxydirt dann die Harnsäure mit Permanganat in saurer Lösung unter Kochen. Bei dieser Reaction, deren Verlauf er[6]) auch bei anderen Purinkörpern untersuchte, entsteht aus der Harnsäure als stickstoff-

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 472 (1900). — [2]) Verhandl. d. XVIII. Congresses f. innere Med. 1900. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 350 (1900). — [4]) Ibid. 29, 70 (1900). — [5]) Ibid. 29, 222 (1900). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1246, 2119 (1900).

haltiges Endproduct nur Harnstoff, dessen Menge er mittelst Bromlauge bestimmt.

Ein Theil des Purinkörpers der Nahrung wird über die Harnsäure hinaus zu Allantoin[1]) oxydirt. Rudolf Poduschka[2]) bestimmt die Menge desselben im Harn, indem er denselben mit basischem Bleiacetat fällt, das überschüssige Blei mit Natriumsulfat und im Filtrate des Bleisulfats das Allantoin mit ammoniakalischer Silberlösung abscheidet. Nach seinen Versuchen sinkt die Allantoinausscheidung im Hunger, was nach Obigem leicht verständlich ist. Gefüttertes Allantoin scheidet der Hund fast vollständig unverändert aus, der Mensch nur zu 50 Proc. (nach Minkowski 17 Proc.). Aehnlich wie beim Hunde nimmt auch bei der Katze nach Lafayette B. Mendel und Ernest W. Brown[3]) die Ausscheidung der Harnsäure und des Allantoins nach Fütterung der Thymus- und Pankreasdrüse zu.

Ein noch weitergehendes Oxydationsproduct der Harnsäure ist die Oxalsäure. Nach E. Salkowski[4]) beträgt die Menge, welche vom Menschen innerhalb 24 Stunden durch den Harn ausgeschieden wird, 20 bis 22 mg. Neben derselben findet sich noch eine Verbindung (Oxalursäure?), aus welcher erst beim Kochen mit Salzsäure Oxalsäure entsteht. Die Menge derselben nimmt nach Genufs von Kalbsthymus[5]), also einer an Purinkörpern reichen Substanz, zu, sie sinkt ebenso wie die Purinkörper des Harns im Hunger, ohne jedoch vollständig zu verschwinden. Wenn also hiernach Oxalsäure im Stoffwechsel gebildet wird, so kann dieselbe nach Versuchen von G. Pierallini[6]) in kleinen Mengen auch unmittelbar aus der Nahrung, z. B. nach Genufs von Spinat oder Thee aufgenommen und durch den Harn ausgeschieden werden.

Die im Harn gelegentlich vorkommende Pentose erkannte Carl Neuberg[7]) als r-Arabinose. Er schied sie als Diphenylhydrazon ab und zerlegte letzteres nach dem Verfahren von Ruff und Ollendorf mittelst Formaldehyd.

P. Mayer und C. Neuberg[8]) zeigten, dafs die Glycuronsäure, wie man auch bisher vermuthete, ein normaler Harnbestandtheil ist, und zwar ist sie zum gröfseren Theil an Phenol, zum kleineren an Indoxyl oder Skatoxyl gebunden. Zu ihrem Nachweise eignet sich das Bromphenylhydrazon.

Zu den bisher bekannten Glucuronsäuresynthesen kommen noch einige neue. Béla v. Fenyvessy[9]) erhielt eine Carbostyril-

---

[1]) Vergl. Jahrb. 8, 248 (1898). — [2]) Archiv f. exper. Path. 44, 59 (1900). — [3]) The amer. Journ. of Physiol. III (1900). — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 437 (1900); Berl. klin. Wochenschr. 1900, Nr. 20. — [5]) Vergl. Jahrb. 9, 224 (1899). — [6]) Virch. Arch. 160, 173 (1900). — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2243 (1900). — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 256 (1900). — [9]) Ibid. 30, 552 (1900).

Glucuronsäure, $C_{15}H_{17}NO_8$, aus dem Harn von Kaninchen nach Fütterung von Carbostyril, C_9H_7NO, von dem gleichzeitig etwa 25 Proc. in Aetherschwefelsäuren übergingen. Aehnlich verhielt sich das isomere Kynurin, das durch Schmelzen von reiner Kynurensäure gewonnen worden war.

Herm. Hildebrandt[1]) fand Glycuronsäureverbindungen im Harn nach Fütterung von Thymotinpiperidid und ähnlichen Verbindungen. Das Thymotinpiperidid erfuhr gleichzeitig im Organismus eine Methylirung[2]), wodurch sich seine Giftigkeit verminderte. Auch Glucuronsäureverbindungen, welche sich nach Eingabe einiger Alkohole der Camphergruppe (Sabinol, Thujon) bildeten, wurden von Hildebrandt[3]) im Harn von Kaninchen nachgewiesen. Citral zeigte ein verschiedenes Verhalten beim Hund und Kaninchen. Im Organismus des ersteren entstanden nur gepaarte Glucuronsäuren, in dem des letzteren wurde Citral zwar auch in seiner Hauptmenge als Glucuronsäure ausgeschieden, etwa 10 Proc. wurden aber zu einer zweibasischen Säure oxydirt. Dieselbe Säure entstand auch nach Fütterung von Geraniol. —

Nach der bisherigen Anschauung findet sich bei gewissen schweren Formen des Diabetes mellitus Aceton neben Acetessigsäure. Demgegenüber behauptet V. Arnold[4]), gestützt auf die von ihm angegebene Reaction[5]) mit Diazoacetophenon, dafs der Harn bei „Acetonurie“ stets neben Acetessigsäure nur Spuren von Aceton enthält, dafs es also eine eigentliche Acetonurie nicht giebt, sondern nur „Diaceturie“. Experimentell kann man eine Diaceturie erzeugen, wenn man nach Sternberg's Beobachtung, die von Karl Grube[6]) bestätigt wird, Thieren β-Amidobuttersäure eingiebt. Es tritt hierbei gleichzeitig ein dem Coma diabeticum ähnlicher Zustand auf. —

Zum Nachweis der Indoxylschwefelsäure im pathologischen Harn benutzt A. Klett[6]) als Oxydationsmittel Ammoniumpersulfat. —

Th. Roman und G. Delluc[7]) benutzen zum Nachweis des Urobilins eine Lösung von 1 g Zinkacetat in einem Liter 95 proc. Alkohol. Schichtet man diese Lösung über eine Lösung von Urobilin in Chloroform, so erhält man an der Grenzschicht einen grünen Ring, beim Schütteln Fluorescenz.

---

[1]) Arch. f. exp. Path. 44, 278 (1900). — [2]) Vergl. Jahrb. 4, 296 (1894). — [3]) Arch. f. exp. Path. 45, 110 (1900). — [4]) Chem. Centralbl. 1900, II, 345; Centralbl. f. innere Med. 21, 417. — [5]) Chem. Centralbl. 1899, II, 147; Wien. klin. Wochenschr. 12, 541. — [6]) Chem. Centralbl. 1900, II, 692; Chem.-Ztg. 24, 690. — [7]) Chem. Centralbl. 1900, II, 498; Journ. Pharm. Chim. [6] 12, 49.

Enzyme.

Kühlt man mittelst flüssiger Luft die verschiedenen Enzyme (Lab, Diastase, Invertin, Pepsin, Trypsin u. a.) auf —191° C. während 45 Minuten ab, so verlieren sie hierdurch nach Pozerski[1]) nichts an ihrer Wirksamkeit. —

Hans Friedenthal[2]) bestätigt die Angabe von Pekelharing, nach welcher Pepsin ein Nucleoproteïd ist. Auch Diastasepräparate enthalten Nucleoproteïde, welche in wirksamer Form ausgefällt und in der Weise gereinigt werden können, dafs man die neutrale Lösung mit Kochsalz sättigt und dann mit kochsalzgesättigter Essigsäure versetzt. Wir sehen hier also die Nucleoproteïde als Träger einer katalytischen Wirkung und erinnern uns dabei, dafs auch die sauerstoffübertragende Wirkung gewisser Gewebsauszüge von W. Spitzer[3]) auf die Anwesenheit von Nucleoproteïden bezogen wurde.

Julius Schütz[4]) bestätigt durch neue Versuche die E. Schütz'sche Regel, deren Richtigkeit in anderer Weise auch von Borissow erwiesen worden ist, welche sagt, dafs die Mengen der in einer bestimmten Zeit gebildeten peptischen Verdauungsproducte den Quadratwurzeln aus den relativen Pepsinmengen proportional sind, vorausgesetzt, dafs solche Pepsinmengen angewendet werden, durch welche in der Versuchszeit etwa die Hälfte des coagulirten Eiweifses verdaut wird. Bei gröfseren Concentrationen bewirkt ein Zuwachs von Pepsin nur eine geringere Zunahme des in Lösung gehenden Eiweifses. Stellt man die Wirkung des Pepsins graphisch dar, indem man die relativen Pepsinmengen als Abscissen, den verdauten Stickstoff als Ordinaten aufträgt, so erhält man eine Parabel, die in eine der Abscisse parallelen Geraden übergeht. Nach Pawlow besitzt die Schütz'sche Regel auch für das Trypsin, Steapsin und Ptyalin Gültigkeit.

Peptische Fermente, welche sich von dem Pepsin der Magenschleimhaut durch die Art ihrer Wirkung wesentlich unterscheiden, wurden von Fr. Weis[5]) sowie von W. Waidisch und B. Schellhorn[6]) in der keimenden Gerste nachgewiesen. —

Ein diastatisches Ferment fanden Johannes Müller und M. Masuyama[7]) im Eidotter und in geringerer Menge auch im Eiweifs.

Nach A. B. Siviter[8]) wirken die verschiedenen diastatischen

---

[1]) Compt. rend. Soc. de Biologie 52, 714 (1900). — [2]) Arch. f. Physiol. 1900, S. 181. — [3]) Vergl. Jahrb. 7, 226 (1897). — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 1 (1900). — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 79 (1900). — [6]) Wochenschr. f. Brauerei 17, 334 (1900); Chem. Centralbl. 1900, II, 489. — [7]) Zeitschr. f. Biol. 39, 547 (1900). — [8]) Amer. Journ. of Physiol. 1900, IV, 246.

Enzyme nicht auf Inulin ein, ein weiteres Beispiel für die Specificität der Fermente. Hierdurch erklärt sich die von Nakaseko [1]) bestätigte Angabe Miura's, dafs Fütterung von Inulin beim Kaninchen im Gegensatz zur Lävulose nicht zur Bildung von Glycogen in der Leber führt.

E. Salkowski [2]) weist darauf hin, dafs das nach Barth-Salkowski ebenso wie das von Osborne und Kölle [3]) dargestellte Invertin mit Hefegummi verunreinigt gewesen ist. Aus diesem Gummi entsteht nach Hessenland [4]) d-Mannose, was von E. Salkowski und auch durch Beobachtungen von M. Kölle [5]) bestätigt wird. Berücksichtigt man den Gehalt an Gummi bei der Beurtheilung der Analysen der Invertinpräparate, so erhält man für das reine Invertin eine Zusammensetzung, welche, wie auch Osborne hervorhebt, gegen die Eiweifsnatur des Invertins spricht. —

A. Fernbach [6]) und Henri Pottevin [7]) fanden ein neues Ferment, die Tannase, welche sich aus Culturen von Aspergillus extrahiren läfst und die Eigenschaft besitzt, Tannin in Gallussäure überzuführen. Auch die Verbindung der Gallussäure mit Gelatine, ferner der Salicylsäurephenyl- und -methylester sollen durch dieselben gespalten werden. —

Mittelst des Buttersäureäthylesters wiesen J. H. Kastle und A. S. Loevenhart [8]) die von Hanriot entdeckte Lipase in Leber, Magen und Dünndarm nach. Homologe Ester wurden um so leichter zerlegt, je gröfser das Molekulargewicht der betreffenden Säure war. Von besonderem Interesse ist die Angabe, dafs die Reaction umkehrbar war, d. h. dafs unter dem Einflusse des Fermentes unter gewissen Bedingungen aus der Säure und dem Alkohol der Ester entstand. Der Salicylsäureamyläther wurde nach Chanoz und Doyon [9]) nur von dem Extract der Leber, nicht aber von Blut und anderen Organen verseift. —

Allan Macfadyen, G. Harris Morris und Sidney Rowland [10]) stellten mittelst verbesserter Apparate den Prefssaft aus obergähriger Hefe her. Sie kommen bei der eingehenden Untersuchung desselben zu den im Wesentlichen gleichen Ergebnissen wie E. Buchner bei seinen Versuchen mit dem Prefssafte der untergährigen Hefe. Erwähnt sei ferner nur die verhältnifsmäfsig starke Selbstgährung ihres Prefssaftes, sowie die Angabe, dafs die Beziehungen zwischen Kohlensäure und Alkohol nicht immer dieselben

---

[1]) Amer. Journ. of Physiol. 1900, IV, 246. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 305 (1900). — [3]) Vergl. Jahrb. 9, 227 (1899). — [4]) Citirt bei Salkowski. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 429 (1900). — [6]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 131, 1214 (1900). — [7]) Ibid. 131, 1215 (1900); Chem. Centralbl. 1901, I, 263. — [8]) Amer. Chem. Journ. 24, 491; Chem. Centralbl. 1901, I, 263. — [9]) Compt. rend. Soc. de Biol. 52, 716 (1900). — [10]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2764 (1900).

sind und dafs die Menge des zugesetzten Zuckers, welche unter der Wirkung des Prefssaftes verschwindet, oft weit gröfser ist, als den Kohlensäure- und Alkoholwerthen entspricht. Sie gehören zu denen, welche geneigt sind, die Wirkung des Prefssaftes auf die „Lebensthätigkeit des Hefeprotoplasmas" zurückzuführen.

Gegen diese Auffassung macht Ed. Buchner [1]) geltend, dafs auch aus einer Hefe, welche durch Erhitzen auf eine Temperatur von über 100° C. getödtet worden ist, ein gährungsfähiger Prefssaft gewonnen wird. Auch aus der durch Alkohol und Aether getödteten Hefe erhält man nach R. Albert [2]) ein wirksames Extract, ohne Pressung, wenn man die Hefe vorher nur mit Quarzsand zerreibt. Es besitzt ferner, wie ebenfalls R. Albert und E. Buchner [3]) zeigen, auch die durch Aether-Alkohol oder Aceton im Prefssaft erzeugte Fällung nach dem Lösen im Wasser oder verdünntem Glycerin unverminderte Gährkraft.

Analog wie E. Buchner aus der Hefe stellte Martin Hahn [4]) einen Prefssaft aus den Keulen bezw. Blüthenstand von Arum maculatum dar. In demselben wirkten verschiedene Enzyme, ein diastatisches, ein Rohrzucker invertirendes, ein Eiweifs verdauendes neben einem Agens, welches Zucker zu Kohlensäure und anderen Säuren oxydirte. Die chemischen Vorgänge in diesen Prefssäften zeigen eine weitgehende Analogie mit den Veränderungen, die schon vor längerer Zeit bei der „Autodigestion", d. h. bei der Digestion von Organen mit Chloroformwasser von E. Salkowski beobachtet worden sind. Bereits Salkowski beschreibt [5]) unter Anderem Veränderungen der Eiweifskörper, welche neuerdings auch Martin Hahn und Ludwig Geret [6]) beim Stehenlassen von Hefeprefssaft finden und als die Wirkung eines von ihnen als Endotrypsin bezeichneten, unter normalen Verhältnissen intracellulär wirkenden „Endoenzyms" auffassen.

Die von E. Salkowski beschriebenen Veränderungen der Eiweifskörper der Leber bei der Autodigestion wurden von Martin Jacoby [7]), der statt Autodigestion die Bezeichnung Autolyse vorschlägt, weiter untersucht. Auch hier besitzt die Eiweifszersetzung eine gewisse, wenn auch nicht vollkommene Aehnlichkeit mit der Wirkung des Trypsins. Ein Niederschlag, den man durch Sättigen mit Ammonsulfat in dem Leberauszuge erzeugt, besitzt nach dem Lösen in Wasser die Fähigkeit, die Eiweifsstoffe der Leber zu verdauen. Er zeigt auch die Eigenschaft von Schmiedeberg's Histozym, Hippursäure und Harnstoff zu spalten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3307 (1900). — [2]) Ibid. 33, 3775 (1900). — [3]) Ibid. 33, 266, 971 (1900). — [4]) Ibid. 33, 3550 (1900). — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, 527 (1889). — [6]) Industriebl. 40, 117; Chem. Centralbl. 1900, II, 641. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 149 (1900).

Spaltpilzgährungen.

Fette werden nach M. Rubner[1]), besonders bei Gegenwart von Kalk durch die Bacterien des Erdbodens unter Bildung von Kalkseifen gespalten.

Nach O. Emmerling[2]) erzeugt der Bacillus lactis aerogenes aus Milchzucker Essigsäure, Bernsteinsäure, aber keine Milchsäure, aus Glucose keine Bernsteinsäure, aber viel Essigsäure und Milchsäure, aus Mannit wenig flüchtige Säure, viel Bernsteinsäure, gröſsere Mengen von Alkohol.

Bei der Gährung der Pentosen bilden sich nach E. Salkowski[3]) flüchtige Säuren und Alkohol, letzterer entsteht aber in gröſserer Menge (bis zu 40 Proc. der angewendeten Substanz) nur aus Arabinose, nicht mit Sicherheit aus Xylose.

V. Omélianský[4]) isolirte aus dem Mageninhalte von Wiederkäuern einen sporenbildenden Bacillus, welcher Cellulose unter Bildung von Essigsäure und Buttersäure zerlegte, also verschieden war von dem, der die von Hoppe-Seyler beschriebene Sumpfgasgährung erzeugt.

Oxydationen.

Die Untersuchungen über die katalytischen Oxydationen, welche neuerdings von so verschiedenen Seiten mit Erfolg in Angriff genommen worden sind, werden voraussichtlich noch auf die physiologisch-chemischen Untersuchungen über die „Oxydasen" von bestimmendem Einfluſs sein. Was augenblicklich mit diesem Worte zusammengefaſst wird, sind augenscheinlich Processe sehr verschiedener Art. So beschreibt B. Slowtzoff[5]) eine durch Fällen mit Ammonsulfat aus Kartoffeln und Kohl hergestellte Oxydase, welche gegen Säuren wenig empfindlich ist und weder durch Pepsinsalzsäure noch durch kurzdauernde Trypsinverdauung zerstört wird. In ihrer Wirkung folgt sie der Schütz-Borissow'schen[6]) Regel.

Ganz anders verhalten sich die Substanzen, denen die Auszüge gewisser thierischer Organe ihre Oxydationswirkung verdanken.

Nach interessanten Untersuchungen von An. Medwedew[7]) vermögen die Chloroformextracte der Leber nur eine beschränkte Menge von Salicylaldehyd zu Salicylsäure zu oxydiren, und zwar ist die Geschwindigkeit, mit der der Auszug seine oxydativen Eigenschaften verliert, der Quadratwurzel aus der Concentration

---

[1]) Arch. f. Hyg. 38, 67; Centralbl. f. Physiol. 14, 261 (1900). — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 478 (1900). — [3]) Ibid. 30, 478 (1900). — [4]) Arch. scienc. biol. St. Pétersbourg VII, 411; Centralbl. f. Physiol. 14, 33 (1900). — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 227 (1900). — [6]) Vergl. oben S. 245. — [7]) Arch. f. d. ges. Physiol. 81, 540 (1900).

des Aldehyds proportional. Andererseits ist die Geschwindigkeit der Oxydation, insoweit sie von den Eigenschaften des Auszuges abhängt, der Concentration des Fermentes gerade proportional. Auf Grund von Rechnung und Hypothese kommt Medwedew zu dem Schlusse, daſs der Bildung der Salicylsäure aus Salicylaldehyd eine Dissociation von $C_6H_4{}^{OH}_{COH}$ in $C_6H_4{}^{O'}_{COH}$ und $H^{\cdot}$ vorangeht, bei welcher eine vorläufige Verbindung zwischen der zu oxydirenden Substanz und dem Ferment erfolgt. Hierdurch werde eine in der Constitution des Moleküls liegende Hemmung, die der Oxydation entgegenwirkt, beseitigt. Dieser Theil der Reaction erfolge mit meſsbarer Geschwindigkeit, welche dem oben erwähnten Gesetz unterliegt, die Oxydation selbst geht mit einer Geschwindigkeit vor sich, die praktisch unmeſsbar groſs ist. Auch andere Fermente wirken so, daſs sie eine Aenderung im inneren Gleichgewichte der Moleküle bewirken.

Weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, was an diesen Vorstellungen richtig ist. Eine nothwendige Bedingung für einen weiteren Fortschritt scheint vor Allem die Isolirung der Oxydasen zu sein. Einen Versuch nach dieser Richtung machte Martin Jacoby[1]. Mittelst der im Hofmeister'schen Laboratorium so vielfach verwendeten Fractionirung durch Ammonsulfat isolirte er aus Leber und Nebennieren die „Aldehydase“. Er behauptet, daſs die Lösung, welche den Salicylaldehyd zu Salicylsäure oxydirte, keine Eiweiſsreactionen gab. Leider fehlen in der Arbeit Zahlen, welche eine Vorstellung von der Wirksamkeit der erhaltenen Lösungen geben.

Die Tyrosinase (Bertrand) stellte M. Gonnermann[2] aus frischen Rübensäften dar. Zugleich sucht er nachzuweisen, daſs Homogentisinsäure diejenige Substanz sei, durch deren Oxydation die Dunkelung der Rübensäfte erfolgt.

Nach P. Portier[3] erstreckt sich die glycolytische Wirkung des Blutes auſser auf Glucose auch auf Galaktose, Lävulose und Maltose, nicht auf Rohrzucker, Milchzucker, Xylose.

Reductionen.

Die physiologischen Reductionswirkungen lassen sich durch eine Reihe von Reductionen, die von Bacterien ausgehen, demonstriren. Nach Fr. Müller[4] sind es Stoffwechselproducte, welche die dem Nährboden zugesetzten Farbstoffe wie Methylenblau,

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 135 (1900). — [2] Arch. f. d. ges. Physiol. 82, 289 (1900). — [3] Compt. rend. de l'Acad. d. sciences 131, 1217; Chem. Centralbl. 1901, I, 225. — [4] Centralbl. f. Bact. 26, 801; Chem. Centralbl. 1900, I, 509.

Lackmus, indigschwefelsaures Natrium etc. reduciren. Im Gegensatze hierzu nehmen Scheurlen und Klett[1]) an, dafs die Reduction, welche sie bei Zusatz von seleniger und telluriger[2]) sowie phosphoriger und schwefliger Säure zum Nährboden fanden, von der Bacterienzelle selbst geleistet werde.

Selbstverständlich können Bacterien auch indirect Reductionen vermitteln, indem sie aus ihrem Nährboden reducirende Substanzen erzeugen. So entsteht z. B. im Darmcanal aus dem Cholesterin das Koprosterin[3]), aber nicht in jedem Falle. Es bildet sich nach Paul Müller[4]) nicht im Darme des Säuglings und des mit Milch ernährten Erwachsenen.

Aehnlich den Bacterien besitzen auch Schimmelpilze energisch reducirende Eigenschaften. Hierauf beruht die von B. Gosio[5]) angegebene Methode des „biologischen Arsennachweises". Züchtet man Schimmelpilze, besonders Penicillium brevicaule auf feuchtem Brot, so erhält man nach Rudolf Abel und Paul Buttenberg[6]) noch bei Anwesenheit von 0,01 bis 0,001 mg As_2O_3 einen knoblauchartigen Geruch, der auf der Entwickelung von Arsenwasserstoff oder wahrscheinlicher von Arsinen beruht. Auf diesem Wege wurde von Bruna Galli Valerio und Casimir Strzyzowski[7]) sowie von W. Scholtz[8]) das Arsen in Harn, Schweifs, Thränen, Speichel, Haaren etc. nach innerlichem Gebrauch nachgewiesen.

Anorganische Bestandtheile.

Die Bedeutung, welche die anorganischen Bestandtheile der Nahrung für Function und Entwickelung der Pflanze und des Thieres haben, erörtert Oscar Löw[9]) unter allgemeineren Gesichtspunkten in einer anregenden Abhandlung.

Magnus Blauberg[10]) bestimmte die Mineralbestandtheile in der Nahrung und den Excreten des künstlich und natürlich ernährten Säuglings. Während die Assimilation von Kalium, Natrium und Magnesium bei beiden gleich war, hatte die Ernährung mit Kuhmilch zeitweise einen auffallend hohen Ansatz von Kalium und Phosphorsäure zur Folge.

Nach Adolf Jolles und Ferd. Winkler[11]) enthält beim gesunden Erwachsenen der Harn im Mittel pro Tag 8 mg, das Blut

---

[1]) Zeitschr. f. Hyg. 33, 135; Chem. Centralbl. 1900, I, 561. — [2]) Vergl. Jahrb. 4, 296 (1894). — [3]) Ibid. 6, 219 (1896). — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 129 (1900). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1024 (1897). — [6]) Zeitschr. f. Hyg. 32, 449; Chem. Centralbl. 1900, I, 428. — [7]) Pharm. Post 33, 637; Chem. Centralbl. 1901, I, 63. — [8]) Berl. klin. Wochenschr. 1899, Nr. 42. — [9]) U. S. A. Department of agriculture. Washington 1899. — [10]) Zeitschr. f. Biolog. 40, 1 (1900). — [11]) Arch. f. exp. Pathol. 44, 464 (1900).

544 bis 720 mg Eisen im Liter. Beide Werthe ändern sich in Krankheiten.

In Bezug auf die Bedeutung des Eisens für die Blutbildung kommt Emil Abderhalden[1]) auf Grund ausgedehnter Versuche zu dem Schlusse, dafs in anorganischer Form zugeführtes Eisen die Hämoglobinmenge steigert, sowohl bei sehr eisenarmer Nahrung wie bei einer natürlichen Nahrung; mit der Nahrung verabreichtes Hämoglobin oder Hämatin bewirkt eine Zunahme der Hämoglobinmenge im Körper nur, wenn die betreffenden Versuchsthiere eine eisenarme Nahrung erhielten.

Jod[2]) finden E. Gley und P. Bourcet[3]) an Eiweifskörper gebunden im flüssigen Antheile des Blutes zu 0,013 bis 0,112 mg im Liter.

Nach Lafayette B. Mendel[4]) ist die Thymusdrüse jodfrei, ebenso in der bei Weitem gröfseren Zahl die Schilddrüse der jungen Kinder. Derselbe fand in drei bisher noch nicht untersuchten westindischen Korallenarten Jod, aber erheblich weniger als von Drechsel[5]) in der Gorgonia Cavolinii gefunden worden war.

Armand Gautier[6]) giebt an, dafs die Schilddrüse der Menschen und Thiere auch nicht unbeträchtliche Mengen Arsen enthält.

Durch eine grofse Zahl sinnreicher Versuche zeigt Jacques Loeb[7]), welche Bedeutung die Ionen des Kaliums, Natriums, Calciums und Magnesiums für die verschiedensten physiologischen Vorgänge haben. Die Erregbarkeit der Skelettmuskeln, die rhythmische Thätigkeit des Herzens, die Flimmerbewegung und andere mehr hängen ab von dem Mengenverhältnisse, in welchem sich die Ionen in den die Zellen umspülenden Flüssigkeiten befinden. Wohl eine der überraschendsten Entdeckungen auf dem Gebiete der Biologie ist es, dafs sich unbefruchtete Eier des Seeigels unter dem Einflusse geringer Aenderungen des Salzgehaltes des Seewassers, in dem sie aufbewahrt werden, bis zum Larvenstadium entwickeln können. Der Grund für die verschiedenen Wirkungen der erwähnten Ionen ist nach Loeb, dafs die Ionen Verbindungen mit den Eiweifskörpern[8]) des Protoplasmas bilden, von deren Bestand die Thätigkeit der Zelle abhängt. Aendern sich in der Umgebung der Zelle die Salze, so

[1]) Zeitschr. f. Biol. 39, 487 (1900). — [2]) Vergl. Jahrb. 9, 213 (1899). — [3]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences, 18 juin 1900. — [4]) Amer. Journ. 3, 285 (1900). — [5]) Vergl. Jahrb. 6, 211 (1896). — [6]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences 129, 210, 929 (1899); Chem. Centralbl. 1900, I. 210. — [7]) Amer. Journ. of Physiol. III, IV, 1900; Arch. f. ges. Physiol. 80, 229 (1900) u. a. — [8]) Vergl. Jahrb. 9, 221 (1899).

werden die einen Ionen von den anderen verdrängt und dies führt zu Aenderungen der Vorgänge in den Zellen.

Zum Schlufs sei kurz auf den Versuch hingewiesen, den W. Sternberg[1]) macht, um Beziehungen zwischen Geschmack und Chemismus nachzuweisen. Die OH- und NH_2-Gruppe sind nach ihm sapophore Gruppen, erstere wenn sie mit Alkyl, letztere wenn sie mit Carboxyl verbunden sind. So sind die mehrsäurigen Alkohole süfs, auch nach Einführung von COH und CH_3, nach Einführung von C_6H_5 — Störung der Symmetrie im Molekül — bitter (Methylglycosid süfs, Phenylglycosid, Phenyltriose bitter). Bei den aromatischen Alkoholen ist der Geschmack abhängig von der Stellung der OH-Gruppen (Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin süfs, Brenzcatechin, Pyrogallol bitter). Alle α-Aminosäuren bis zur sechsten Reihe schmecken süfs, ferner Asparagin, o- und m-Aminobenzoësäure, o-Sulfamidobenzoësäure erst nach Herausnahme von OH (Saccharin) etc.

Für den Geschmack anorganischer Verbindungen ist die Stellung der sie zusammensetzenden Elemente im periodischen Systeme von Einflufs.

---

[1]) Arch. f. Physiol. 1899, S. 367; Chem. Centralbl. 1899, II, 58.

Pharmaceutische Chemie.

Von

Heinr. Beckurts.

Am 12. April starb der verdiente Leiter der Pariser École de Pharmacie supérieure Gustave Planchon, im Alter von 66 Jahren, welcher eine reiche wissenschaftliche Thätigkeit namentlich auf pharmakognostischem Gebiete entfaltet hat.

Ein sehr verdienstreiches Leben fand am 25. October seinen Abschlufs durch den Heimgang von Edward R. Squibb in Brooklyn, dem wir aus einem Zeitraume von 50 Jahren eine grofse Zahl überaus sorgfältiger Forschungen und Leistungen auf dem Gebiete der Darstellungsweise und Ermittelung der Qualität und der Werthbestimmung der Arzneimittel verdanken.

Neue Arzneimittel.

In der gemeinschaftlichen Sitzung der medicinischen Hauptgruppen der Aachener Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte am 20. September kam die Frage der Ertheilung von ärztlichen Gutachten über neu erfundene Arzneimittel zu einer eingehenden Besprechung, an welcher sich die Herren Prof. His jun.-Leipzig, Dr. Eichengrün-Elberfeld und Prof. Kobert-Rostock als Referent bezw. Correferent betheiligten, während Landrichter Kaiser-Aachen die beiden Fragen, inwieweit ist der ärztliche Gutachter berechtigt, die Art der Reclame zu bestimmen, mit der der Fabrikant die Erfindung ausbeutet, und inwieweit ist der Erfinder berechtigt, die Art dieser Reclame zu bestimmen, vom juristischen Standpunkte beleuchtete [1]).

---

[1]) Vergl. Apoth.-Ztg. 1900, S. 730; Pharm. Ztg. 1900, S. 745.

Die von His aufgestellten Thesen wurden ohne Debatte genehmigt. Sie lauten:

A. Die Regulirung der Beziehungen zwischen Industrie, pharmakologischen Instituten und ärztlichen Gutachtern durch ein zu gründendes Centralinstitut ist wünschenswerth.

B. 1. Die Abgabe ärztlicher Atteste und Gutachten unmittelbar an die Industriellen darf nur zu ihrer persönlichen Information, niemals mit dem Rechte der Publication erfolgen.
2. Die Empfehlung neuer Heil- und Nährpräparate durch Aerzte in der Laienpresse ist unzulässig.
3. Bei der Begutachtung neuer Mittel ist gröfsere Zurückhaltung dringend zu wünschen. Ihre Veröffentlichung ist ausschliefslich in der medicinischen Fachpresse zulässig.
4. Veröffentlichungen in der medicinischen Presse sind, soweit als gesetzlich möglich, gegen Nachdruck zu Reclamezwecken zu schützen.
5. Die Forderung und Annahme von Honorar für ärztliche Atteste, Gutachten und Publicationen über neue Mittel ist unzulässig.
6. Aerzte, deren Erfindungen durch Industrielle ausgebeutet werden, sind für die Form der Reclame verantwortlich.

Aus der grofsen Zahl im Berichtsjahre empfohlener neuer synthetischer Arzneimittel verdienen die nachstehenden hier eingehender besprochen zu werden.

Hedonal ist ein neues Schlafmittel, nach F. Goldmann[1]) Methylpropylcarbinolurethan:

$$CO\left\langle{}^{NH_2}_{O\,.\,CH\left\langle{}^{CH_3}_{C_3H_7}\right.}\right.$$

Es bildet farblose, bei 76° schmelzende Krystalle, die wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich sind. Wegen seiner Ungiftigkeit wird es als ungefährliches Schlafmittel in Dosen von 1 bis 2 g gegeben.

Von neuen Fiebermitteln ist zunächst das Eupyrin zu nennen, welches von Overlach[2]) seiner stimulirenden Wirkung wegen als mildes, ungiftiges Antipyreticum warm empfohlen wird. Eupyrin ist Vanillinäthylcarbonat-p-Phenetidin von der Formel:

$$C_6H_4\left\langle{}^{OC_2H_5}_{N=CH\,.\,C_6H_3\left\langle{}^{O\,.\,COOC_2H_5}_{OCH_3}\right.}\right.$$

Dasselbe wird von den Vereinigten Chininfabriken Zimmer u. Co. dargestellt. Es bildet grünlichgelbe, sehr zart nach Vanille

---

[1]) Ber. d. pharm. Ges. 1900, S. 104. — [2]) Centralbl. f. innere Med. 1900, Nr. 45; Apoth.-Ztg. 1900, S. 818.

duftende, völlig geschmacklose Nadeln, welche bei 77 bis 78° schmelzen und in Wasser schwer löslich sind.

Neben der Acetylsalicylsäure — Aspirin — sind neuerdings auch Salze dieser Säure als Antipyretica empfohlen worden. So z. B. das Acetopyrin, d. i. acetylsalicylsaures Antipyrin, welches von Hell u. Co. dargestellt und von Jos. Winterberg und Rob. Braun[1]) empfohlen wird, ferner das acetylsalicylsaure Pyramidon, welches die Höchster Farbwerke in den Verkehr bringen.

Von der Thatsache ausgehend, dafs die Chinasäure die Harnsäurebildung im Organismus herabmindert, hat schon im Vorjahre Weiss das chinasaure Lithium unter dem Namen Urosin als prophylaktisches und therapeutisches Mittel bei harnsaurer Diathese empfohlen[2]). Von ähnlichen Voraussetzungen ausgehend, bringen neuerdings Jaffé und Darmstädter das chinasaure Piperazin unter dem Namen Sidonal in den Handel[3]), über dessen Wirkung zahlreiche Arbeiten vorliegen. Es sind jedoch auch Zweifel darüber aufgetaucht, ob nicht die mit demselben erzielten Erfolge lediglich auf den Piperazingehalt zurückzuführen, d. h. von der Chinasäure unabhängig sind. Das schon längst bekannte glycerinphosphorsaure Chinin bringen Zimmer u. Co. unter dem Namen Kineurin in den Verkehr.

Neue Antiseptica sind Jodolen, Jodylin, Jodozen. Jodolen ist eine Jodeiweifsverbindung mit 36 Proc. Jodgehalt. Ein gelbliches, etwas grobkörniges, vollkommen geruchloses und geschmackloses Pulver, welches innerlich ein vollwerthiges Ersatzmittel der bisherigen Jodpräparate, besonders der Jodsalze sein soll, ohne Intoxicationen und Jodismus hervorzurufen[4]). Jodylin ist von unbekannter Zusammensetzung und Jodozen ist eine amerikanische Nachahmung des Sanoforms. Ein Jodchloroxychinolin wird von der Baseler chemischen Fabrik dargestellt und unter dem Namen Vioform — bestes Ersatzmittel des Jodoforms — in den Verkehr gebracht. Airogen nennt eine Schweizer Firma, Lüdy u. Co., das von anderer Seite schon früher unter dem Namen Airol in den Handel gebrachte Wismuthoxyjodidgallat[5]).

Unter dem Namen Ibit kommt neuerdings ein Wismuthoxyjodidtannat als Ersatz für Jodoform durch die Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, in den Handel. Vor dem Jodoform hat es voraus die Geruchlosigkeit, Sterilisirbarkeit und hochgradige Unschädlichkeit, mit dem Jodoform theilt es die Fähigkeit

[1]) Wien. klin. Rundsch. v. 28. Oct. 1900; die Apoth.-Ztg. 1900, S. 786. — [2]) Vergl. Apoth.-Ztg. 1899, S. 186. — [3]) Therap. d. Geg. 1900, S. 160, 237, 285. — [4]) Arch. f. Dermathol. u. Syphilis 1900, Heft 1. — [5]) Zeitschr. allgem. österr. Apoth.-Vereins 1900, S. 916.

zu desodoriren, auch durch allmählich frei werdendes Jod auf Bacterien entwickelungshemmend und tödtend zu wirken[1]). Es bildet ein grünlichgraues, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ebenso wie das Airol unlöslich ist. Crurin Edinger ist das schon lange bekannte Chinolinwismuthrhodanat, welches bei der Behandlung von Unterschenkelgeschwüren Verwendung finden soll[2]). Mercurol ist das Quecksilbersalz der Nucleïnsäure, welches von Parke Davis u. Co. hergestellt wird. Das in Wasser lösliche Salz soll bei Gonorrhöe, Mittelohrkatarrh etc. Anwendung finden.

Nargol ist eine Nucleïnsilberverbindung mit 10 Proc. Silbergehalt in fester Bindung. Zum Unterschiede davon läfst sich aus einem anderen Silbersalze, dem Ichthargan (Argentum thiohydrocarburo-sulfonicum), das Silber durch Salzsäure und Kochsalz abspalten. Ichthargan ist das Silbersalz der Ichthyolsulfosäure, bildet ein braunes, amorphes, geruchloses, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches als Antisepticum bei Genorrhöe Anwendung findet[3]). Ebenfalls ein Derivat der Ichthyolsulfosäure, erhalten durch Einwirkung von Formaldehyd, ist das Ichtoform, welches äufserlich als Streupulver, innerlich als Darmantisepticum, namentlich von Schäfer[4]), empfohlen wird. Die Ichthyolgesellschaft Cordes, Hermanni u. Co. hat ihren schon früher erwähnten Auflösungen von Phenolen in Ichthyol, den sogenannten Anytolen, Einzelnamen gegeben. So bezeichnet sie mit dem Namen Metasol das Metakresolanytol, mit Eucasol das Eucalyptusanytol.

Ein zur innerlichen Verwendung bestimmtes Antisepticum ist das Guajakinol, das Dibromguajacolat des Chinins, welches von Castel dargestellt und empfohlen wurde[5]). Es bildet gelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle und soll wegen seines Gehaltes an Guajacol und Brom vielfacher Verwendung fähig sein. Bromeigone sind von der chemischen Fabrik Helfenberg dargestellte, dem Jodeigonen analog zusammengesetzte Bromeiweifsverbindungen, welche wie die Jodeigone in löslicher und unlöslicher Form, d. h. als Pepton- und als Albuminverbindungen in den Handel kommen. J. A. Goldmann hat Mischungen mit 10 Proc. Bromeigon und 5 Proc. Jodeigon als Streupulver wie Jodoform bei frischen Wundverletzungen benutzt, während Peptobromeigon bei neurasthenischem Kopfdruck ihm gute Dienste leistete[6]).

Guajamar ist der Glycerinester des Guajacols und entsteht

---

[1]) Münch. med. Wochenschr. 1900, S. 97. — [2]) Vergl. Apoth.-Ztg. 1900, S. 31. — [3]) Deutsche med. Wochenschr. 1900, S. 1044. — [4]) Therap. d. Gegenw. 1900, S. 454. — [5]) L'Union pharm. 1900, S. 12. — [6]) Allgem. med. Centralztg. 1900, Nr. 46.

nach Endemann [1]) durch Einwirkung von Guajacol auf wasserfreies Glycerin:

$$C_6H_4\begin{cases} O\,C_3H_7O_2 \\ O\,CH_3 \end{cases}$$

Ein trockenes, weifses, krystallinisches Pulver, welches bei 75° schmilzt und in Alkohol, Wasser, Aether und Glycerin sich leicht löst, und seine therapeutische Wirksamkeit als Darmdesinficiens der Abspaltung von Guajacol, welches im Organismus zum Theil im Magen, zum Theil im Darme auftritt, verdankt. Dem Bestreben, das Guajacol (auch andere Phenole) durch Abstumpfung der Hydroxylgruppe mit einer Säuregruppe, also durch Ueberführung in die Phenolester, in bekömmlichere Verbindungen zu verwandeln, denen die störende Nebenwirkung des Guajacols nicht mehr zukommen, und die im alkalischen Darmsafte das Guajacol wieder abspalten, verdanken wir ein neues, von A. Einhorn und Hütz dargestelltes Guajolpräparat, das Guajasanol, welches das salzsaure Salz des Diäthylglycocollguajacols:

$$C_6H_4\begin{cases} OCH_3 \\ O{-}CO{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2\,.\,HCl \end{cases}$$

darstellt. Weifse, bei 184° schmelzende, in Wasser aufserordentlich leicht lösliche Nadeln [2]).

Zur Desinfection von Zimmern werden die Carboformalbriketts empfohlen. Dieselben bestehen aus abgewogenen Mengen Paraformaldehyd, welche je in einer Kohlenhülse liegen, in der sich nach dem Anglühen die Umwandlung des Paraformaldehyds in Formaldehyd vollzieht.

Unter den Mitteln zur Bekämpfung parasitärer Hautkrankheiten ist zunächst das Peruol zu nennen. Unter diesem Namen bringt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation den von E. Erdmann [3]) als wirksamer Bestandtheil des Perubalsams erkannten Benzoësäurebenzylester:

$$C_6H_5\,.\,COO\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5$$

in den Verkehr, während die Farbenfabriken von Friedrich Bayer u. Co. mit dem Namen Epicarin die β-Oxynaphtyl-o-oxy-m-toluylsäure:

$$C_6H_3\begin{cases} COOH \\ OH \\ CH_2{-}C_{10}H_6OH \end{cases}$$

bezeichnen. Es gehört dieser Körper zu der von A. Eichengrün aufgefundenen Classe von Verbindungen, welche sich von der

[1]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 119. — [2]) Münch. med. Wochenschr. 1900, S. 10. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 987.

Kresotinsäure dadurch ableiten, dafs ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch einen Phenolrest substituirt ist. Die Glieder dieser Oxycarbonsäuren, von welchen das Phenol-, Resorcin-, Pyrogallol-, Thymol-, Guajacolderivat dargestellt sind, sind dadurch charakterisirt, dafs bei im Wesentlichen unveränderter physiologischer Wirkungsweise des betreffenden Phenols dessen Giftigkeit erheblich herabgesetzt wird[1]). Das Epicarin, welches übrigens auch in unreinem Zustande für Veterinärzwecke in den Handel gebracht wird, bildet im reinen Zustande farblose, bei 199° schmelzende Nädelchen.

Mit dem Namen eosolsaure Salze bezeichnet Wendt die Salze der Acetylkreosottrisulfonsäure, deren Calciumsalz: $(C_9H_7S_3O_{12})_2Ca_3$ Wendt ausgleichende und giftbeseitigende Eigenschaften zuschreibt. Neben dem Calciumsalz wird auch das Silbersalz, $C_9H_7AgS_3O_{12}$, und das Chininsalz, $(C_9H_7S_3O_{12}) . (C_{20}H_{24}N_2O_2)_3$, zur arzneilichen Anwendung empfohlen[2]).

Das Tuberculinum Kochii ist Gegenstand mehrfacher Untersuchungen in dem Berichtsjahre gewesen. E. Behring und W. G. Ruppel haben aus wässerigem Tuberkelbacillenextract tuberculinsaures Tuberculosamin mittelst Essigsäure gefällt und aus dem Filtrate dieser Fällung durch salzsäurehaltigen Alkohol Tuberculinsäure niedergeschlagen. Aus dem tuberculinsauren Tuberculosamin gelang es durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure das schwefelsaure Salz und aus diesem durch Behandlung mit Barytwasser die freie Base, das Tuberculosamin, herzustellen. Von diesen drei aus den Tuberkelbacillen isolirten Substanzen besitzt die Tuberculinsäure die schwächste immunisirende bezw. giftige Wirkung, dann folgt das tuberculinsaure Tuberculosamin, während das freie Tuberculosamin die stärkste Wirkung äufsert[3]). Landmann gelang es ferner, aus Tuberkelbacillen durch fractionirte Extraction bei steigenden Temperaturen (35 bis 100°) ein Extract darzustellen, welches alle Gifte in ungeschwächter Form enthält. Das Extract wird von E. Merck unter dem Namen Tuberculol (Tuberculosetoxin) in den Handel gebracht[4]).

Die

Beziehungen der pharmaceutischen Chemie zur Bacteriologie

besprach Th. Paul[5]) in einem Vortrage auf der 29. Hauptversammlung des deutschen Apothekervereins zu Stuttgart.

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 126; Pharm. Centralbl. 1900, Nr. 7; Deutsche thierärztl. Wochenschr. 1900, Nr. 34. — [2]) Aerztl. Rundsch. 1900, Nr. 18. — [3]) Chem.-Ztg. 1900, S. 379. — [4]) Ibid. 1900, S. 379; Apoth.-Ztg. 1900, S. 143. — [5]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 617; Pharm. Ztg. 1900, Nr. 72.

Chemische Constitution und physiologische Wirkung.

Zu diesem wichtigen Capitel liegen zwei wichtige Aeufserungen vor. Ein Aufsatz von R. Kobert[1]): Ueber das chemische Verhalten der Arzneimittel und Gifte im Organismus des Menschen und der Thiere, in welchem er den Ausführungen von S. Fränkel[2]) in dessen Vortrage über die Theorie der Arzneimittelsynthese in der Physikalisch-chemischen Gesellschaft in Wien entgegentritt, sowie ein Vortrag von P. Ehrlich[3]): „Ueber Beziehungen zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung", welchen derselbe im Frankfurter Bezirksverein deutscher Chemiker hielt. Am Schlusse dieses Vortrages entwickelte Ehrlich die Principien, welche für die Synthese neuer Arzneimittel mafsgebend sein müssen, und die vom Standpunkte der Localisationstheorie ausgehen. Es handle sich danach zunächst darum, die Körperclassen aufzufinden, welche zu einem bestimmten Organe chemische Verwandtschaft besitzen und in diese dann bestimmte therapeutisch wirksame Radicale einzuführen.

Zersetzung von Arzneimitteln.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Arzneien durch verschieden gefärbte Gläser stellte H. P. Madsen[4]) Versuche an, welche sich auf die wichtigsten Gruppen der Materia medica beziehen und ergeben haben, dafs die orange und rothe Farbe in allen Fällen die lichtschützendste ist.

Prüfung von Arzneimitteln.

Das am 1. Januar 1901 in Kraft getretene Deutsche Arzneibuch, vierte Ausgabe, welches Mitte des Berichtsjahres im Buchhandel erschien, ist Gegenstand einer eingehenden Besprechung in den Fachzeitschriften gewesen. Namentlich die auf die Prüfung der Arzneimittel sich beziehenden Abschnitte sind in umfassendem Grade erörtert worden. Aus den vielen Veröffentlichungen sei nur hingewiesen auf die Prüfungsvorschriften des neuen Arzneibuches von Dr. Messner[5]), kritische Besprechung der mafsanalytischen Bestimmung der Alkaloide im Deutschen Arzneibuche von C. A. Jungclaussen[6]), die Arbeiten von Düsterbehn, C. Hartwich und W. Wobbe[7]), E. Laves[8]) u. a. m.

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 82. — [2]) Pharm. Post 1899, Nr. 48. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900. — [4]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 460. — [5]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 410. — [6]) Ibid. 1900, S. 706. — [7]) Ibid. 1900, S. 580, 711, 736. — [8]) Pharm. Post 1900, S. 621.

Die kryoskopische Prüfung der Arzneimittel führte A. v. Pohl[1]) bei einer gröfseren Zahl von Extracten aus. Die noch wenig zahlreichen Untersuchungen gestatten aber noch nicht, den Werth dieser Prüfungsmethode für pharmaceutische Zwecke objectiv zu beurtheilen.

Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilberchlorids in Verbandstoffen benutzt man seither die Fällung als Quecksilberchlorür und Titriren mittelst Jodlösung, oder die Fällung mit Schwefelwasserstoff und Lösen des Niederschlages in Jodlösung mit bestem Erfolge. Neuerdings hat Fr. Factor[2]) an Stelle des Schwefelwasserstoffs Natriumthiosulfat zur quantitativen Bestimmung des Quecksilberchlorids empfohlen, indem sich Quecksilberchlorid mit Natriumthiosulfatlösung gemäfs der Gleichung:

$$HgCl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = HgS + NaCl + H_2SO_4$$

umsetzt. J. T. Norton[3]) hat dieses Verfahren einer Nachprüfung unterzogen, wobei er das im Ueberschusse angewendete Natriumthiosulfat mittelst Jodlösung zurücktitrirt und daraus die Menge des Quecksilbers berechnete. Utz[4]) kann diese Methoden zur quantitativen Bestimmung des Quecksilberchlorids auf Grund einer gröfseren Versuchsreihe nicht empfehlen.

E. Rupp[5]) empfiehlt zur Gehaltsbestimmung des Quecksilberchlorids in gefärbten Sublimatlösungen und in Sublimatpastillen die Abscheidbarkeit des Quecksilbers durch metallisches Eisen:

$$HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg.$$

Die Ermittelung des Quecksilbers ist damit zurückgeführt auf diejenige einer äquivalenten Menge Eisen und erfolgt auf jodometrischem Wege, wobei der Zusatz von Kaliumpermanganat, welcher zur Ueberführung von Ferrochlorid in Ferrichlorid dient, gleichzeitig eine Zerstörung des Farbstoffs herbeiführt.

Auch M. Lehmann[6]) hat sich mit der für die Verbandstoffuntersuchung wichtigen Bestimmung des Sublimats beschäftigt und drei Methoden hierfür angegeben. Die erste derselben, welche auch von Utz[7]) empfohlen wird, beruht darauf, dafs Mercuriverbindungen durch überschüssige Alkalilauge in gelinder Wärme als Quecksilberoxyd gefällt werden. Der Ueberschufs an Lauge wird zurückgemessen, um diejenige Menge Lauge zu erfahren, die zur Bildung des Quecksilberoxyds nöthig war. Ein zweites ebenfalls günstige Ergebnisse lieferndes Verfahren gründete Lehmann auf die Reaction von phosphoriger Säure mit Quecksilber-

[1]) Pharm. Ztg. 1900, Nr. 11. — [2]) Pharm. Post 1900, Nr. 17. — [3]) Pharm. Centralh. 1900, II, S. 6. — [4]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 720. — [5]) Archiv. d. Pharm. 1900, S. 298. — [6]) Pharm. Ztg. 1900, Nr. 22 u. 25. — [7]) Ibid. 1900, S. 626.

chlorid, welches quantitativ zu Chlorür reducirt wird, während die phosphorige Säure in Phosphorsäure übergeht. Weniger günstig wird ein drittes Verfahren beurtheilt, welches auf der Reaction zwischen Ferrocyankalium und Quecksilberchlorid:

$$2\,HgCl_2 + K_4FeCN_6 = Hg_2FeCN_6 + 4\,KCl$$

beruht, wobei der Ueberschufs an Ferrocyankalium und Kaliumpermanganat zurücktitrirt wird.

Einer umfangreichen Untersuchung von G. Frerichs[1]) über die Werthbestimmung der Verbandstoffe[2]) ist eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Wismuths entnommen, welche pharmaceutisch eine um so gröfsere Bedeutung hat, als neuerdings Wismuthverbindungen mehr und mehr als Antiseptica in Verwendung genommen werden. Dieselbe beruht auf einer quantitativ verlaufenden Umsetzung von frisch gefälltem Schwefelwismuth mit Silbernitrat zu Schwefelsilber und Quecksilbernitrat. Die Umsetzung erfolgt schon in der Kälte in sehr kurzer Zeit. Man hat nur nöthig, das frisch gefällte Schwefelwismuth mit einer gemessenen Menge $^1/_{10}$-Silbernitratlösung und etwas Salpetersäure kurze Zeit durchzuschütteln, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufzufüllen und in einem aliquoten Theil der filtrirten Flüssigkeit den Ueberschufs an Silbernitrat mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung zurückzutitriren.

Die Werthbestimmung des Jodeisensyrups führt B. Grützner[3]) durch titrimetrische Bestimmung des Jods mittelst Silberlösung in saurer Lösung, E. Rupp[4]) auf jodometrischem Wege dadurch aus, dafs er das Jod mittelst Kaliumpermanganat abspaltet:

$$10\,FeJ_2 + 3\,K_2Mn_2O_8 + 24\,H_2SO_4$$
$$= J_{20} + 5\,Fe(SO_4)_3 + 6\,MnSO_4 + 3\,K_2SO_4 + 24\,H_2O.$$

Ueberschüssiges Permanganat wird durch den vorhandenen Zucker zerstört, die Flüssigkeit klärt sich, während Jod sich absetzt. Auf Zusatz von Jodkalium wird einerseits das Jod gelöst, andererseits vollzieht sich die Reduction:

$$5\,Fe(SO_4)_3 + 10\,KJ = 10\,J + 10\,FeSO_4 + 5\,K_2SO_4,$$

worauf das freie Jod mit Natriumthiosulfatlösung titrirt wird.

Ueber die Haltbarkeit der Jodquecksilberchloridlösungen zur Bestimmung der Jodzahl in Fetten macht P. Welmans[5]) Mittheilungen. Die rasche Veränderlichkeit des Reagens wird gehemmt, wenn an Stelle des Alkohols ein Gemisch von Essigsäure und Essigäther angewendet wird. Die Herstellung

[1]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 849. — [2]) Ibid. 1900, S. 832. Vergl. auch: Zur Imprägnirung und Untersuchung antiseptischer Verbandstoffe von Utz. Pharm. Ztg. 1900, S. 841. — [3]) Pharm. Ztg. 1900, S. 210. — [4]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 159. — [5]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1900, S. 86.

solcher Lösungen geschieht in der Weise, dafs je 30 g Jod und Quecksilberchlorid mit 500 ccm Eisessig in einen Literkolben gegeben werden, worauf man so viel Essigäther oder Aether hinzugiebt, dafs man bequem schütteln kann, worauf nach geschehener Lösung zur Marke aufgefüllt wird. Eine so bereitete Lösung mit Essigäther verlor innerhalb eines Jahres 10 Proc. des Anfangsgehaltes an Jod, eine Lösung mit Aether 12,8 Proc., während Lösungen in absolutem Alkohol in 15 Monaten 69 Proc. Jod, in 95 proc. Alkohol 75 Proc. Jod verloren. Des Weiteren macht Welmans uns mit den Jodzahlen verschiedener Fette und Oele bekannt, welche bei wechselnder Versuchsdauer, aber unter sonst gleichen Bedingungen bestimmt waren. Man sieht aus den erhaltenen Werthen, dafs der relative Jodüberschufs und die Zeitdauer der Einwirkung von Bedeutung sind, aber nicht für alle Fette in gleicher Weise.

Die mafsanalytische Bestimmung der Alkaloide auf alkalimetrischem Wege behandelt in einer kritisch experimentellen Arbeit O. Linde[1]), die quantitative Bestimmung der Alkaloide mittelst titrirter Jodlösung C. Kippenberger[2]) und M. Scholtz[3]).

H. M. Gordin[4]) empfiehlt seine modificirte alkalimetrische Methode (vergl. Berl. Ber. 1899, S. 2871) zur Werthbestimmung des Opiums, Nux vomica, Chinarinde, des Extract. fluid. etc.

Élie Falières[5]) schlägt eine neue acidimetrische Bestimmungsmethode der Alkaloide vor, bei welcher die Schwierigkeit, namentlich in gefärbten Lösungen, den Endpunkt der Titration, den Farbenumschlag des Indicators, scharf zu erkennen, dadurch vermieden wird, dafs der Säureüberschufs mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung zurücktitrirt wird. Der Endpunkt der Titration wird hierbei durch einen Niederschlag von Kupferoxyd in Form einer sehr scharf erkennbaren Trübung angezeigt. Die ammoniakalische Kupferlösung wird durch Lösen von 10 g Kupfersulfat in einem halben Liter Wasser, Zufügen von Ammoniak, bis der anfangs entstandene Niederschlag fast vollständig wieder in Lösung gegangen ist, Auffüllen der Lösung auf 1000 ccm, Filtriren und Einstellen auf $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure bereitet.

Zur Ermittelung des Eisengehaltes von Liquor ferri albuminati gab O. Linde[6]) eine einfache jodometrische Bestimmungsmethode an. Der Werthbestimmung des Senfsamens, Senfpapiers und Senföls durch gewichtsanalytische

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 102. — [2]) Ibid. 1900, S. 135; Pharm. Ztg. 1900, S. 539; vergl. auch Zeitschr. f. anal. Chem. 1900, S. 4. — [3]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 301. — [4]) Ibid. 1900, S. 335. — [5]) Compt. rend. 129, 110. — [6]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 422.

Bestimmung des Sulfocyanallyls redet K. Dieterich das Wort[1]). A. Partheil und v. Haaren[2]) fanden, daſs man auf Grund der Kenntniſs des specifischen Gewichtes und der Polarisation des Spiritus camphoratus dessen Zusammensetzung berechnen kann und beschreiben das einzuschlagende Verfahren.

Eisenpräparate.

Die Ergebnisse einer umfangreichen Arbeit über Liquor ferri oxydati dialysati und Liquor ferri oxychlorati faſst O. Linde[3]) in folgender Weise zusammen und klärt damit die Anschauungen über diese beiden wichtigen pharmaceutischen Eisenpräparate.

1. Der Liquor ferri oxychlorati des D. A. B. hat zum Theil andere Eigenschaften als Liquor ferri oxydati dialysati und kann deshalb letzteren nicht ersetzen.
2. Auch ohne Dialyse läſst sich ein Präparat von gleichen Eigenschaften, wie Liq. ferri oxyd. dialys. erhalten, wenn man nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches arbeitet, aber zum Auflösen des Eisenhydroxyds weniger Salzsäure verwendet, als das Arzneibuch vorschreibt, nämlich etwa halb so viel. Jedoch ist die Herstellung durch Dialyse einfacher und vortheilhafter.
3. Sowohl im Liquor ferri oxychlor. des D. A. B. wie in dem dialysirten Präparate ist eine Verbindung:
   $$[x\,FeCl_2(OH) + y\,FeCl(OH)_2 + z\,Fe(OH)_3]$$
   vorhanden, wie sich auf Grund der analytischen Reactionen und der Theorien der elektrischen und hydrolytischen Dissociation schlieſsen läſst. Das Molekulargewicht derartiger Verbindungen ist ein sehr hohes (bis über 5000). Der officinelle Liq. ferri oxychlor. enthält auſser einer solchen Verbindung noch unverändertes Eisenchlorid.
4. Zur Unterscheidung beider Präparate eignet sich die Reaction mit Rhodankalium unter Zusatz von Aether.

Glycoside.

Eine Anzahl pharmaceutisch wichtiger Drogen wurde auf ihre wirksamen chemischen Bestandtheile untersucht. So bearbeitete die wasserlöslichen, wirksamen Glycoside aus Frangula, Sagrada und Rhabarber Eugen Aweng[4]), die Inhaltsstoffe der Sennesblätter A. Tschirch und E. Niepe[5]).

---

[1]) Pharm. Ztg. 1900, S. 706. — [2]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 164. — [3]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 606. — [4]) Ibid. 1900, S. 537. — [5]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 427.

In den Früchten von Rhamnus cathartica fanden A. Tschirch und R. Polacco[1]) Rhamnocitrin und Rhamnolutin, zwei gelbe Farbstoffe, in gröfserer Menge, in geringerer Menge Rhamnochrysin, ebenfalls einen gelben Farbstoff, ferner Emodin als purgirend wirkenden Bestandtheil, sodann amorphen Zucker, Pectin, gummiartige Substanzen, Bitterstoffe, Chlorophyll, Fette und einen unter der Epidermis vorkommenden violetten Farbstoff von noch nicht ermittelter chemischer Zusammensetzung.

Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Strophantus-Glycoside war Gegenstand einer Arbeit von Franz Feist[2]), auf die hier verwiesen werden soll.

Alkaloide.

In einer Arbeit über die Vermehrung des Solaningehaltes in den Kartoffeln ist Schnell[3]) zu dem bemerkenswerthen Resultate gekommen, dafs die Solaninbildung in den Kartoffeln eine Folge der Einwirkung von Bacterien ist. Als solche Solaninbildner beschreibt R. Weil[4]) zwei seither nicht bekannte Bacterien, nämlich Bacterium solaniferum noncolorabile und Bacterium solaniferum colorabile. Den Gehalt des Tabakrauches an Kohlenoxyd bestimmte Fritz Wahl[5]), und zwar fand er die Grenzwerthe beim Verbrennen von Tabak (im Tabaksrauch) zu 0,6 bis 2,7 Proc., dagegen bei Cigarrenrauch zu 1 bis 7,6 Proc. Ueber die Rauchproducte des Tabaks hat auch H. Thoms[6]) gearbeitet und gefunden, dafs der gröfste Theil (75 Proc.) des in dem Tabak enthaltenen Nicotins in dem Tabakrauch unzersetzt erhalten bleibt.

Durch eingehende Untersuchung der Salze und Zersetzungsproducte stellte H. Pommerehne[7]) die Formel des Damascenins, des Alkaloids der Samen von Nigella damascena zu $C_9H_{11}NO_3$ fest.

Als basische Bestandtheile der Samen von Anagyris foetida, einer in Algier und Südfrankreich sowie in den Küstenländern des Mittelmeeres wachsenden Papilionaceae, welche als Volksheilmittel, speciell als Brech- und Abführmittel Verwendung findet, stellte E. Schmidt[8]) Cytisin (den Giftstoff der Cytisusarten) und Anagyrin fest, welches letztere in naher Beziehung zu dem Cytisin steht, vielleicht als Butyl-Cytisin aufzufassen ist.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 459. — [2]) Apoth.-Ztg. 1900, S. 469. — [3]) Ibid. 1900, S. 133. — [4]) Pharm. Ztg. 1900, S. 901. — [5]) Pflüger's Arch. 1900, S. 262. — [6]) Ber. d. pharm. Ges. 1900, S. 19. — [7]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 531. — [8]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 184.

Aetherische Oele.

Die Prüfung der ätherischen Oele mittelst des Refractometers, deren Wichtigkeit kürzlich von C. Hartwich hervorgehoben wurde, empfiehlt auch Utz[1]) auf Grund zahlreicher Versuche als eine nicht zu unterschätzende Methode bei der Werthbestimmung ätherischer Oele. Dieselbe erweist sich neben der Polarisation als ein sicheres Hülfsmittel zur Unterscheidung terpenfreier von gewöhnlichen ätherischen Oelen, sie gestattet, einen Schlufs auf das Alter der ätherischen Oele zu ziehen, da der Index vom jüngsten zum ältesten Oele continuirlich steigt, und ermöglicht Verfälschungen der Oele in vielen Fällen nachzuweisen.

Harze.

Die procentische Zusammensetzung des Canadabalsams ist nach A. Tschirch und E. Brüning[2]) die folgende: 13 Proc. Canadinsäure: $C_{19}H_{34}O_2$, 0,3 Proc. krystallinische Canadolsäure: $C_{19}H_{28}O_2$, 48 bis 50 Proc. amorphe α- und β-Candinolsäure: $C_{19}H_{30}O_2$, 23 bis 24 Proc. ätherisches Oel, 11 bis 12 Proc. eines Resens: $C_{21}H_{40}O$, sowie endlich Spuren Bernsteinsäure und Bitterstoff, geschätzt auf 1 bis 2 Proc.

Im Bordeaux-Terpentin, dem Harzbalsam von Pinus Pinaster, fanden A. Tschirch und E. Brüning[3]) 6 bis 7 Proc. Pimarinsäure, $C_{14}H_{22}O_2$, 8 bis 10 Proc. Pimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, 48 bis 50 Proc. α- und β-Pimarolsäure, $C_{18}H_{26}O_2$, 28 bis 29 Proc. ätherisches Oel, 5 bis 6 Proc. Resen, während dieselben Autoren im Juraterpentin von Picea vulgaris Link neben 10 bis 12 Proc. Resen, $C_{21}H_{36}O$, und 32 bis 35 Proc. ätherischem Oel 48 bis 50 Proc. α- und β-Picea-Pimarolsäure, $C_{25}H_{44}O_2$, 1,5 bis 2 Proc. Picea-Pimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, 2 bis 3 Proc. Picea-Pimarinsäure fanden.

Literatur. K. Dieterich, Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze. Berlin, Julius Springer, 1900.

A. Tschirch, Harze und Harzbehälter. Historisch-kritische und experimentelle Untersuchungen. Leipzig, Verlag von Gebr. Bornträger, 1900.

A. Schneider und P. Süss, Handcommentar zum Arzneibuche für das Deutsche Reich. Ed. IV. Göttingen, Vandenhoeck u. Ruprecht, 1900.

C. Jehn und E. Crato, Commentar zum Arzneibuche für das Deutsche Reich. Ernst Günther's Verlag in Leipzig, 1900.

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1900, Nr. 52 u. 53. — [2]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 487. — [3]) Ibid. 1900, S. 630.

Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von

Heinr. Beckurts.

Die Commission des Reichsgesundheitsamtes zur Feststellung von Vereinbarungen behufs einheitlicher Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genufsmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich hat im Berichtsjahre unter Vorsitz des Präsidenten des Kaiserl. Gesundheitsamtes Dr. Köhler ihre Arbeit vollendet und wird demnächst das Resultat derselben in einem dritten Hefte [1]) der Oeffentlichkeit übergeben. Damit hat die Commission ihre Thätigkeit eingestellt; voraussichtlich wird dieselbe in dem neu gebildeten Reichsgesundheitsrathe, in dem auch ein Unterausschufs für die Untersuchung von Nahrungs- und Genufsmitteln gebildet ist, ihre Fortsetzung finden.

Milch.

Nietner [2]) berichtet über Helm's Verfahren zur Pasteurisirung von Milch, welches in Erhitzung auf 80 bis 85° in dünner Schicht und darauf folgendes Abkühlen bis auf den Gefrierpunkt besteht. Er fand die so behandelte Milch weder im Aussehen noch in Geruch und Geschmack von roher Milch wesentlich verschieden.

Die Vortheile einer rationellen städtischen Milchcontrole erörtert in einem längeren Aufsatze A. Lam [3]). Th. Schuhmacher [4]) stellt den Werth des Lactodensimeters für die

---

[1]) S. dieses Jahrb. 1899, S. 236. — [2]) Berl. klin. Wochenschr. 1900, S. 355. — [3]) Pharm. Ztg. 1900, S. 27. — [4]) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntors. 1900, S. 472.

marktpolizeiliche Beurtheilung der Milch in das rechte Licht. Man kann demselben wohl beistimmen, dafs der Lactodensimeter nur eine sehr eingeschränkte Bedeutung für die Milchcontrole besitzt. Im Anschlusse daran hebt Utz[1]) hervor, dafs der Marchand'sche Lactobutyrometer leider noch immer zur Untersuchung und Beurtheilung der Milch Verwendung finde und warnt auf Grund seiner Versuche davor, sich durch die scheinbare Einfachheit des Verfahrens verleiten zu lassen, den Fettgehalt der Milch mittelst des Marchand'schen Lactobutyrometers zu bestimmen, bezw. auf Grund einer mittelst dieses Instrumentes ausgeführten Analyse eine Milchprobe zu beanstanden.

Ueber die Veränderlichkeit der Milchtrockensubstanz und deren Werth für die Beurtheilung der Marktmilch theilen A. Reinsch und H. Lührig[2]) ihre Erfahrungen mit, welche darin gipfeln, dafs, da bei zunehmendem Alter der Milch ein Rückgang der Trockensubstanz stattfindet, das specifische Gewicht aber bis zum Gerinnen der Milch keine Veränderungen erfährt, die Zahlen der auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten Trockensubstanz je nach dem Alter der Milch variabel sein müssen, während die nach der Fleischmann'schen Formel ermittelte Trockensubstanz nahezu immer constant sein mufs.

Zur Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch empfahl R. Eichloff[3]) an Stelle des Stutzer'schen Verfahrens ein neues Verfahren, über welches bis jetzt weitere Erfahrungen nicht vorliegen. Dagegen empfehlen Bohrisch und Beythien[4]) eine an die Verfahren von Renk und Stutzer sich anschliefsende Methode, welche in folgender Weise zur Ausführung gelangt. Ueber den Hals mehrerer, je ein Liter Milch enthaltender Flaschen wird das weitere Ende eines an der Spitze abgeschnittenen Gummisaugers geschoben, dieser mit einem Reagensrohr und einem Schraubenquetschhahn verbunden. Die Flaschen werden umgekehrt auf ein Gestell gesetzt, durch dessen runde Löcher die Hälse der Flaschen passen. Man läfst unter öfterem losen Umschütteln zwei Stunden stehen, wobei sich der Schmutz in den Reagirröhren angesammelt hat. Man spült den Inhalt derselben in Bechergläser, wäscht den nach dem Decantiren mit Wasser zurückbleibenden Schmutz mit Alkohol und Aether aus, spült in einen gewogenen Platintiegel, trocknet und wägt.

Utz[5]) benutzt die von R. Cimmino[6]) zur Steigerung der Empfindlichkeit der Salpetersäurereaction mit Diphenylamin angegebene Modification zum Nachweise von Salpetersäure, her-

---

[1]) Pharm. Ztg. 1900, S. 749. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1900, S. 472. — [3]) S. dieses Jahrb. 1899, S. 237. — [4]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1900, Nr. 5. — [5]) Pharm. Ztg. 1900, S. 229. — [6]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1899, S. 7.

rührend vom Zusatz nitrathaltigen Wassers, im Milchserum, und weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, dafs ähnlich, wie dies W. Seifert[1]) für Wein nachgewiesen hat, auch in der Milch die Salpetersäure bei längerem Stehen verschwindet, d. h. wenn das Gerinnen derselben zu lange dauert oder mit dem Abfiltriren des Serums zu lange gewartet wird. Er spricht die Vermuthung aus, dafs dieses Verschwinden der Salpetersäure im Milchserum durch Milchsäurebacterien veranlafst wird. Da aber die Auszüge der meisten Filtrirpapiere des Handels ebenfalls mit Diphenylamin Reactionen geben, so thut man nach F. Utz gut, stets einen Auszug des zum Filtriren des Serums benutzten Filtrirpapiers in gleicher Weise zur Controle auf Salpetersäure zu untersuchen.

Zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch empfiehlt F. Schaffer[2]) Zusatz von einem Tropfen 0,2proc. Wasserstoffsuperoxydlösung und zwei Tropfen 2proc. Paraphenylendiaminlösung zu 10 ccm Milch und kräftiges Schütteln der Mischung. Ungekochte Milch färbt sich sofort deutlich blau.

Butter.

J. Hanus[3]) führt das Ranzigwerden der Butter auf Bildung von Aldehyden zurück und empfiehlt, einen Unterschied zwischen ranziger und saurer Butter zu machen. Derselbe Verfasser hat gemeinsam mit Stocky[4]) die Einwirkung von Schimmelpilzen auf die Butter untersucht. Aus umfangreichen Untersuchungen über die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter von R. Reinmann[5]) geht hervor, dafs die Menge der in der Butter sich bildenden freien Säuren mit dem ranzigen Geruch und Geschmack der Butter in keiner Beziehung steht. Ein hoher Gehalt der Butter an Caseïn und Milchzucker soll das Ranzigwerden beschleunigen. Dem Luftsauerstoff kommt beim Ranzigwerden keine Bedeutung zu, denn Sterilrahmbutter wird auch bei freiem Luftsauerstoff nicht ranzig. Die Frage, ob das Ranzigwerden der Butter durch Mikroorganismen oder Fermente bedingt wird, ist nach Ansicht des Verfassers zur Zeit noch nicht zu entscheiden. Gegen die von Soltsien[6]) gemachten Ausführungen über die Baudouin'sche Reaction wendet sich H. Bremer[7]) in einer ausführlichen Abhandlung, in welcher er auch die Baudouin'sche Reaction auf Sesamöl mit Bezug auf ihren

---

[1]) Oesterr. Chem.-Ztg. 1898, S. 285. — [2]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1900, S. 169. — [3]) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntersuch. 1900, S. 324. — [4]) Ibid. 1900, S. 606. — [5]) Centralbl. f. Bact.- u. Parasitenk. 1900, S. 131. — [6]) S. dieses Jahrb. 1899, S. 238. — [7]) Pharm. Ztg. 1900, S. 7; vergl. dazu auch P. Soltsien, Prüfung der Butter und Margarine auf Sesamöl. Pharm. Ztg. 1900, S. 25.

Ursprung, ihre Erklärung und ihre Anwendung Pettenkofer-Bayer-Soxhlet'sche Reaction nennt. Die von Soltsien aufgefundene und empfohlene Reaction auf Sesamöl mittelst Zinnchlorürs sollte nach Bremer nur als Ergänzung der Furfurolsalzsäurereaction dienen.

Nach Carl Amthor[1]) ist bei der Baudouin'schen Reaction höhere Temperatur, als zum Schmelzen des Butterfettes erforderlich ist, zu vermeiden. Da Butter geringe Mengen Milchzucker neben Eiweifskörpern enthält, so tritt nach C. Amthor[2]) beim Erhitzen von unfiltrirter Butter mit starker Salzsäure Violettfärbung ein. Er empfiehlt deshalb zur Vermeidung von Täuschungen, die Eiweifskörper stets durch Filtriren des Fettes vorher zu entfernen. Die Verwendung von p-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal an Stelle von Furfurol hat nach F. Utz[1]) keinen Vortheil, weil diese Körper ebenso wie Furfurol schon eventuell mit Salzsäure allein Reactionen geben, welche den unter Zusatz von Sesamöl auftretenden sehr ähnlich sind.

Fette. Oele.

Als die empfindlichste und sicherste Reaction zum Nachweise von Sesamöl bezeichnet F. Utz[3]) die Reaction von Soltsien mit Zinnchlorür. Dieselbe wird auch von Reinsch[4]) zum Nachweise von Sesamöl in Butter empfohlen, welche Farbstoffe enthält, die sich mit Salzsäure allein schon röthen.

Entgegen der von Soltsien[5]) vertretenen Ansicht, dafs die Halphen'sche Reaction für den Nachweis von Baumwollensamenöl auch ohne Amylalkohol eintritt, halten Raikow und Tscherweninanow[6]) den Zusatz von Amylalkohol für nothwendig. In Olivenöl, Sesamöl, Schweineschmalz lassen sich mit Hülfe der Halphen'schen Reaction 3 Proc. Baumwollensamenöl mit Sicherheit nachweisen, wie schon Stryzowsky[7]) nachgewiesen hat.

Mit der Hübl'schen Jodadditionsmethode hat sich Welmans[8]) eingehend beschäftigt, namentlich hat er über die Haltbarkeit der nach verschiedenen Vorschriften hergestellten Lösungen der Reagentien Untersuchungen angestellt und die Bedingungen für die Höhe der Jodzahl festgestellt. Für dieselbe ist der relative Jodüberschufs, die Zeitdauer der Einwirkung und die Temperatur von Wichtigkeit.

---

[1]) Pharm. Ztg. 1900, S. 490. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntera. 1900, S. 234. — [3]) Pharm. Ztg. 1900, S. 490. — [4]) Ber. d. städt. Untersuchungsamtes Altona 1900. — [5]) Dieses Jahrb. 1899, S. 239. — [6]) Zeitschr. f. Nahrungsmitteluntera. 1900, S. 437. — [7]) Dieses Jahrb. 1899, S. 239. — [8]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1900, S. 86.

Fleisch. Fleischconserven.

Die Frage der Zulässigkeit des Conservirens von Hack- und Schabefleisch mittelst sauren schwefligsauren Natriums ist auch in dem Berichtsjahre noch nicht zur Entscheidung gelangt, wenngleich sich auch die Stimmen mehren, die sich gegen solche Conservirung aussprechen. Während Liebreich die Zulässigkeit des Zusatzes von Conservirungsmitteln zu Nahrungsmitteln ausspricht, unter der Voraussetzung, dafs derselbe nicht zur Verdeckung minderwerthiger Waare dient, steht ein Gutachten des obersten Sanitätsrathes in Oesterreich[1]) auf entgegengesetztem Standpunkte, in Uebereinstimmung mit der im vorjährigen Berichte erwähnten Denkschrift des Kaiserlichen Gesundheitsamtes. Während letztere aber nur auf die Verwendung von schwefligsaurem Natrium Bezug nimmt, erstreckt sich die Aeufserung der obersten Sanitätsbehörde Oesterreichs auf das Verbot aller Conservirungsmittel, wie z. B. Salicylsäure, Borsäure, Flufssäure, schweflige Säure, Formaldehyd etc.

Mehl und Brot.

Die Untersuchung und Beurtheilung der Teigwaaren war Gegenstand einer ausführlichen Arbeit von Juckenack[2]), der auch in einem Schwarzbrote als Ursache der in hohem Grade fadenziehenden Krume und des unangenehmen Geruches und Geschmackes den Bacillus mesentericus Flügge feststellte.

Unter der Bezeichnung Goldhirse kommt gefärbte Hirse im Handel vor. Als Farbstoff fand P. Süfs[3]) Curcuma und einen gelben Theerfarbstoff. Auch gefärbte Erbsen beobachtete E. Späth[4]). Es waren jedenfalls Erbsensorten von weifser Farbe, denen man mit Theerfarbstoffen die gewünschte gelbe Farbe gegeben hatte.

Die chemischen Veränderungen des Roggens und Weizens beim Schimmeln und Auswachsen studirte R. Scherpe[5]), der darüber in einer ausführlichen Arbeit berichtete. Eine zusammenfassende Bearbeitung der neueren Beiträge zur Mehluntersuchung verdanken wir J. Hockauf[6]).

Um den Säuregehalt des Mehles festzustellen, schlagen Kreis und Arragon[7]) folgende Methode vor: 10 g Mehl werden

---

[1]) Oesterr. Chem.-Ztg. 1900, S. 84. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1900, S. 1; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 73. — [3]) Pharm. Centralh. 1899, S. 721. — [4]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1899, S. 716. — [5]) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1899, XV, S. 387. — [6]) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, S. 409. — [7]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1900, S. 263.

in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser angerührt, nach dem Bedecken mit einem Uhrglase wird das Becherglas 30 Minuten auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Nachdem sodann 0,5 ccm einer 2 proc. Phenolphtaleïnlösung hinzugesetzt sind, wird mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge bis zur Röthung titrirt. Der Säuregehalt wird ausgedrückt durch die Anzahl Cubikcentimeter Normallauge, welche zur Bindung der Säure in 100 g Mehl erforderlich sind. Nach den Versuchen der Verfasser schwankte derselbe zwischen 2,1 und 5,3 ccm bei 34 verschiedenen Bestimmungen.

Essig.

Der Kampf der Fabrikanten von Essigessenz gegenüber denjenigen, welche Gährungsessig herstellen, ist auch im Berichtsjahre mehrfach lebhaft hervorgetreten. Bemerkenswerth sind hierzu die Auslassungen von Kayser[1]. Nach diesem ist für die Verwendungsfähigkeit einer Essigart im Haushalte als Speiseessig oder für die Zwecke der Conservirung die Herstellungsart völlig gleichgültig. Der Verwendungswerth einer Essigart hängt in erster Linie von deren Gehalt an Essigsäure, in zweiter Linie von deren Gehalt an aromatischen Stoffen ab. Die Bezeichnung von Essigessenz und daraus hergestelltem Essig als Kunstessig im Gegensatze zu aus verdünntem Weingeiste mit verschiedenen Zusätzen und mit Hülfe der Essigbacterien hergestelltem sogen. Gährungsessig als Naturessig ist eine völlig unbegründete. Beide Essigarten sind Kunstessige im Gegensatze zu Naturessigen. Naturessige sind allein jene Essigarten, welche aus vergohrenen, ursprünglich zuckerhaltigen Fruchtsäften oder ähnlichen Producten erhalten werden. Die toxische Wirkung concentrirter Essigsäuren ist unabhängig von ihrer Herstellung; sie tritt nicht nur bei 60- bis 80 proc. Essigsäure, sondern auch bei solchen Verdünnungen der Essigsäure ein, wie sie die im Handel vorkommenden Arten des Essigsprits besitzen. Im Verkehr mit Essigsprit ist gleiche Vorsicht geboten, wie im Verkehr mit Essigessenzen, bei beiden sind die gleichen Vorbeugungsmafsregeln gegen fahrlässige Intoxication erforderlich.

Vanillin im Weinessig wies A. Stocky[2] nach.

Gewürze.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Aldehyden in Gewürzen mittelst Phenylhydrazin beschreibt Hanus[3].

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1900, S. 493. — [2]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1900, S. 235. — [3]) Ibid. 1900, S. 531.

Ueber künstlich hergestellte Gewürze wird im Berichtsjahre wiederholt Mittheilung gemacht. Künstliche Muskatnüsse bestehen nach Vanderplanken aus einer Mischung von erdigen Substanzen und minderwerthigem Muskatnufspulver. Weifser Pfeffer wird nach B. Fischer in Holland durch Ueberziehen von minderwerthigem schwarzem Pfeffer mit Thon hergestellt. Eine ausführliche Abhandlung über Safranfälschungen und Safranessenz verdanken wir W. Fresenius und L. Grünhut[1]).

Zum Nachweise eines Zusatzes von extrahirtem Ingwer zu echtem Ingwer ist nach Joh. Buchwald[2]) die Bestimmung der Asche und des in Wasser löslichen Antheiles desselben nöthig. Je mehr extrahirter Ingwer vorhanden ist, um so mehr wird sich der Gesammtaschengehalt unter den Mittelwerth von 4,46 Proc. entfernen, und um so geringer wird der in Wasser lösliche Antheil der Asche sein. Der Gehalt an ätherischem Oel kann für die Beurtheilung nicht herangezogen werden, da sein Gehalt bei den verschiedenen Handelssorten sehr schwankt. Ebenso kann die Bestimmung des Aether- und Alkoholextractes allein zu sicheren Schlüssen nicht führen, vielmehr ist dazu das Gesammtergebnifs aus der Aschenbestimmung und den verschiedenen Extracten erforderlich. Mit Alkohol ausgezogenes Ingwerpulver schwimmt auf Wasser, mit Aether erschöpftes Ingwerpulver zeigt ein langsames, strahliges Auseinandertreten der Theilchen bei langsamem Untersinken, wogegen reines Ingwerpulver plötzlich strahlig aus einander geht und sofort untersinkt. In zweifelhaften Fällen soll man Osmiumsäure auf die Oelzellen bis zu 24 Stunden einwirken lassen, nachdem man sie vorher durch Kalilauge quellen liefs. Ist dann der Inhalt der Zellen nicht als dunkelbrauner Körper sichtbar, so ist ihr ursprünglicher Inhalt nicht mehr vorhanden. Dagegen ist es unstatthaft, aus der gefundenen Zahl inhaltsleerer Oelzellen im Pulver auf den Procentsatz der Fälschung Schlüsse zu ziehen, weil die Zahl der Oelzellen in der Droge schwankend ist.

Bier.

Zum Nachweise von Saccharin im Biere empfiehlt A. Rössing[3]) das folgende Verfahren. Ein halbes bis ein Liter Bier wird nach Zusatz von wenig Phosphorsäure in kleineren Antheilen mit etwa der gleichen Menge Aether anhaltend eine halbe Stunde lang geschüttelt, der Aether bis auf einen geringen Rest abdestillirt, der letztere in einer flachen Schale verdunstet

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1900, S. 810. — [2]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte XV, S. 229. — [3]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1899, S. 207.

und das Extract im Wassertrockenschrank völlig ausgetrocknet, wobei ein vorheriger Zusatz von etwas gewaschenem und getrocknetem Sand zu empfehlen ist. Darauf verreibt man den Rückstand mehrmals sorgfältig mit geringen Mengen wasserfreien Aethers, filtrirt und fügt zu dem Filtrat das gleiche Volumen Benzin, rührt gut durch und überläſst ihn kurze Zeit der Ruhe. Die filtrirte Mischung wird auf einem Uhrglase verdunstet und der hellgelbe Rückstand im Exsiccator getrocknet. Nach kurzer Zeit überzieht sich das Uhrglas bei Anwesenheit von Saccharin mit weiſsen Krystallen desselben, deren Geschmack zur Genüge ihre Natur zu erkennen giebt.

Spirituosen.

Zur Bestimmung des Fuselgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten empfiehlt E. Beckmann[1]) nach Versuchen von H. Brüggemann ein Verfahren, welches auf der Thatsache basirt, daſs Alkohole durch salpetrige Säure leicht in Ester übergeführt werden, deren Stickstoffgehalt bequem zu ermitteln ist.

Literatur. Hülfsbuch für Nahrungsmittelchemiker zum Gebrauche im Laboratorium, für die Arbeiten der Nahrungsmittelcontrole, gerichtliche Chemie und andere Zweige der öffentlichen Chemie. Verfasst von Dr. A. Bujard und Dr. E. Baier. 2. Aufl. J. Springer.

Die Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genuſsmitteln und Gebrauchsgegenständen von Prof. G. Rupp. 2. Aufl. Heidelberg 1900.

Die Reichsgesetzgebung über den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genuſsmitteln und Gebrauchsgegenständen von Dr. G. Lebbin. Berlin 1900. J. Guttentag.

Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der vegetabilischen Nahrungs- und Genuſsmittel von Prof. Dr. A. F. W. Schimper. 2. Aufl. Verlag von G. Fischer in Jena.

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1899, S. 709.

Agriculturchemie.

Von

M. Märcker und **W. Naumann.**

Am 18. Juli 1900 starb, 51 Jahre alt, der dänische Chemiker Johan Gustav Christoffer Thorsager Kjeldahl, allgemein bekannt durch die nach ihm benannte Methode der Stickstoffbestimmung, welche für die Landwirthschaft nicht minder wichtig geworden ist, wie für die Physiologie der Thiere und Pflanzen. Kjeldahl hat aber aufserdem eine ganze Reihe wichtiger Untersuchungen ausgeführt. So vervollkommnete er die Methode der Zuckerbestimmung, beschäftigte sich mit den Enzymen, mit der Chemie der Eiweifsstoffe, der Kohlehydrate u. s. w.

In das Berichtsjahr fällt auch der Tod von Sir John Bennet Lawes, des Gründers der ersten und weltberühmten Versuchsstation zu Rothamstedt (England). Durch die Rothamstedter Versuche wurde das landwirthschaftliche Versuchswesen begründet und in ihrem Sinne weiter aufgebaut und erweitert.

Atmosphäre und Wasser.

Das Vorkommen von brennbaren Gasen in der atmosphärischen Luft als constanter Bestandtheil und zwar von Wasserstoff und von Kohlenwasserstoffen hat A. Gautier[1]) zum Gegenstande eines Vortrages gemacht. Wir entnehmen demselben, dafs die Kohlenwasserstoffe in der ganz reinen Luft fehlen und in um so gröfseren (relativen) Mengen dem constant bleibenden Wasserstoff beigemischt sind, je mehr gasförmige Zersetzungsproducte organischer Substanz der Luft zuströmen. Die Pariser Strafsenluft war die an Kohlenwasserstoffen reichste. — Die Abnahme der Kohlenwasserstoffe bei zunehmender Reinheit der Luft (Wald, Gebirge, Meer) verleiht diesen brennbaren Bestandtheilen ein untergeordnetes Interesse; hingegen rechtfertigt der constante Gehalt an Wasser-

---

[1]) Revue scientif. [4] 14, 389 (1900); Naturw. Rundsch. 15, 647.

stoff die Frage nach der Ursache dieser Beständigkeit. Bekanntlich entsteht Wasserstoff bei den Gährungen und Verwesungen, die sich an der Erdoberfläche abspielen, in gröfseren Mengen jedoch wird er aus Fumarolen und vulcanischen Schloten stetig der Atmosphäre zugeführt; die vulcanischen Gesteine und besonders die Granite geben mit Säuren und schon mit Wasser erhitzt an Wasserstoff sehr reiche Gasgemenge ab, welche die Atmosphäre sehr bald mit Wasserstoff bedeutend anreichern müfsten. Dafs das gleichwohl nicht stattfindet, erklärt Gautier mit Stoney durch die Unmöglichkeit, dafs ein so leichter Stoff durch die Gravitation festgehalten werde. Der Wasserstoff theilt hierin das Schicksal des Heliums und entweicht allmählich in die höheren Regionen und vielleicht auch in den Weltenraum.

Die Hertz'schen Wellen, die Träger der so schnell berühmt gewordenen Telegraphie ohne Draht, scheinen auch auf die photographische Platte eine deutlich nachweisbare Wirkung auszuüben. Glew[1]) zeigte in einer der letzten Sitzungen der Königlichen Photographischen Gesellschaft in London zunächst, dafs die photographische Platte auf Grund jener Erkenntnifs zum frühzeitigen Nachweis von Gewittern benutzt werden könnte. Die Dauer einer elektrischen Entladung in der Atmosphäre ist durchaus nicht so kurz, wie man bisher immer geglaubt hat. Zunächst besteht der Blitz nicht aus einem zusammenhängenden Strome, sondern aus einer grofsen Zahl von Funken, die in derselben Bahn schnell auf einander folgen. Aufserdem ist aber diese Entladung der Ursprung für elektrische Wellen, die von der Blitzbahn nach allen Seiten in die Atmosphäre hinausgehen. Wenn man nun einen besonders eingerichteten Cohärer (Frittröhre, wie sie auch bei der Telegraphie ohne Draht benutzt wird) in einer geeigneten Entfernung von der photographischen Platte anbringt, so wird die Gegenwart elektrischer Wellen in der Luft, die von einem noch sehr weit entfernten Gewitter herrühren können, durch Veränderungen der photographischen Platte angezeigt.

Die Beobachtungen und Versuche, durch mächtige Erschütterungen der Luft, wie sie durch eine Reihe von Kanonenschüssen erzeugt werden, die Bildung des Hagels zu verhindern, werden trotz mannigfacher Mifserfolge, namentlich in Oesterreich, mit einer Ausdauer fortgesetzt, dafs das österreichische Ackerbauministerium wiederholt das meteorologische Centralobservatorium in Wien um eine wissenschaftliche Begutachtung angegangen hat. Nachdem auch vom Erfinder der neuen Methode des Wetterschiefsens, Stiger[2]) in Windisch Feistritz, an das Observatorium das Ersuchen gerichtet worden war, sein Verfahren einer wissenschaftlichen Prü-

[1]) Illustr. landw. Ztg. 34, 333. — [2]) Naturw. Rundsch. 15, 664.

fung zu unterziehen, haben sich Pernter und Trabert entschlossen, diesem Ersuchen Folge zu geben, und haben durch wiederholte Besuche des für diesen Zweck eingerichteten Schiefsplatzes die Wirkungen der beim Wetterschiefsen verwendeten Apparate geprüft. Erscheinen auch die erhaltenen Versuchsergebnisse dem praktischen Werthe des Wetterschiefsens wenig günstig, so mufs doch ein definitives Urtheil hierüber noch verschoben werden, angesichts der positiven Angaben über die Wirkung des Wetterschiefsens von hochgelegenen Punkten aus mit starken Ladungen, und bei unserer Unkenntnifs von dem Vorgange der Hagelbildung, von der Höhe der Hagelwolken und von der Richtigkeit der Annahme, dafs die dabei erzeugten Luftringe das Wirksame sind. Zunächst müssen die angeblichen praktischen Erfolge des Wetterschiefsens einer strengen wissenschaftlichen Prüfung unterzogen werden. — In Frankreich [1]) (Rhonegebiet) hat thatsächlich schon eine Genossenschaft (nach italienisch-österreichischem System) etwa 20 Stellen zum Bedienen von Wetterböllern eingerichtet, da die fast jährlichen Wetterschäden alle Vorsichtsmafsregeln rechtfertigen. — Auch in Deutschland [2]) (Ulm) ist man bereit, eingehendere Versuche über die Wirkung des Wetterschiefsens anzustellen.

Ueber bacteriologische Reinigung städtischer Abwässer theilte Heuser [3]) die Resultate mit, die besonders in England mit den verschiedenen Verfahren zur Reinigung der oft ganz bedeutenden Mengen städtischer Abwässer erzielt worden sind. Heuser glaubt annehmen zu können, dafs das Verfahren der bacteriologischen Reinigung bis jetzt wohl das beste ist. Die Abwässer durchströmen dabei zuerst den sogenannten Faulraum, aus einem überdeckten, möglichst dunkel und luftdicht abgeschlossenen, gemauerten Behälter bestehend, und gelangen dann je nach ihrer Beschaffenheit in eine gröfsere oder kleinere Anzahl Bacterienbeete, welche aus in die Erde eingelassenen Bassins gebildet werden, die meistentheils mit Koks, seltener auch mit Kies oder ähnlichen Materialien, ausgefüllt sind. In dem Faulraume entfalten hauptsächlich die anaëroben und in den Bacterienbeeten die aëroben Bacterien ihre Thätigkeit, die theils im Lösen und Zersetzen, theils im Ausscheiden der organischen, verunreinigenden Substanzen besteht. Die Anlage eines Faulraumes hat sich nicht in allen Fällen als nöthig erwiesen, jedoch bedingt das Fehlen desselben eine Vermehrung der Bacterienbeete. Das Verfahren der bacteriologischen Reinigung hat sich bis jetzt den früheren Verfahren (Rieselfelder, Klärbeckenanlagen etc.) weit überlegen gezeigt, was die Reinheit des passirten

---

[1]) Illustr. landw. Ztg. 45 u. 46, 455. — [2]) Ibid. 64, 634. — [3]) Naturw. Rundsch. 47, 606 (1900).

Wassers betrifft, und wird, da es auch sowohl in der Anlage als in der Unterhaltung billiger zu sein scheint als die anderen Verfahren, diese wohl allmählich ganz verdrängen. — Ob das erwähnte Verfahren das allein richtige ist, soll dahingestellt bleiben, es sei aber hier darauf hingewiesen, dafs die deutsche Regierung in jüngster Zeit eine Commission zur Prüfung des Verfahrens nach System Proskowetz zur Reinigung der Fabrikabwässer eingesetzt hat, und man erwartet, dafs staatlicherseits die Abwässerreinigung nach dem Proskowetz'schen Verfahren angeordnet wird, wenn die Prüfung der staatlichen Commission zu günstigen Resultaten führt.

Boden.

Der Uebergang zur Tiefcultur vermittelst des Dampfpfluges verschaffte Pflug-Brody[1]) einen Erfolg, den Manche nicht erwartet hatten. Auf Grund seiner 20jährigen Wirthschaftsführung gelten ihm für die Hebung der Roherträge folgende allgemeine Gesichtspunkte: „die Drainige, starke Mineraldüngung und Tiefcultur" und für die Rente: „Einschränkung der Nutzviehhaltung". — Auf allen Bodenarten hat eine tiefere Furche und die Einführung der Drill- und Hackcultur grofse Erfolge gehabt. — Durch specielle Ausführungen bestätigt Wollny[2]), dafs mit Hülfe der Hackcultur nach verschiedenen Richtungen das Wachsthum der Culturpflanzen gefördert werden kann.

Auf die Frage „Warum ist das Pflügen im Herbst so wichtig?" giebt die Baltische Wochenschrift folgende bündige Antwort: Der frisch gepflügte, in rauher Furche den Winter über dem Einflusse der Atmosphäre ausgesetzte Boden wird zersetzt. Dadurch wird neue Pflanzennahrung gebildet. Nicht blofs die Luft wirkt zersetzend auf den Boden, sondern auch Frost, Wärme, Licht u. s. w. Durch die Niederschläge wird der Boden an Nährstoffen bereichert. Schwere Böden, im Herbst gepflügt, werden im Winter vom Froste besser gelockert, als es irgend eine Maschine vermag. Das Pflügen im Herbst kann ohne Schaden viel tiefer geschehen, als in anderen Jahreszeiten. Durch das Herbstpflügen wird die Bodenfeuchtigkeit geregelt und eine zeitigere Saat im darauf folgenden Frühjahr ermöglicht. So lange es die Witterung irgend zuläfst, ist das Pflügen bis zum Schneefall stets am Platze, wodurch die Arbeitsthiere eine angemessene Verwendung finden. Der Dünger wird ebenfalls weit besser im Herbst direct eingepflügt werden, als noch ein halbes Jahr aufbewahrt. Am besten wirkt der Herbstpflug auf gebundenen, tiefgründigen Böden[3]). — Das

[1]) Illustr. landw. Ztg. 1900, S. 527. — [2]) Ibid. 1900, S. 556. — [3]) Ibid. 1900, S. 843.

angebliche Verdichtungsvermögen durch die Ackererde für Wasserdampf ist, wie Wollny[1]) ausführt, endgültig aus der Reihe der nützlichen Eigenschaften der Ackererde zu streichen.

Der Grenzwerth von 0,1 Proc. P_2O_5, über welchen hinaus der Zusatz von Phosphaten zum Boden überflüssig sein soll, ist nach Pagnoul wenigstens für Klee nicht ganz zutreffend. Eine Erhöhung auf 0,15 bis 0,20 Proc. erscheint angezeigt. Zur Klärung dieser Fragen empfiehlt Pagnoul[2]) nicht nur die Gesammtphosphorsäure, sondern auch die assimilirbare (durch die sauren Wurzelausscheidungen gelöst) P_2O_5 zu bestimmen, indem man den Boden mit einer sehr schwachen organischen Säure behandelt und unter ganz bestimmten Bedingungen, die er angiebt, arbeitet. — Um die leicht zersetzbaren Kalksilicate, sowie den kohlensauren und schwefelsauren Kalk eines Bodens in Lösung zu bringen, verwendet D. Meyer[3]) salz- resp. salpetersaures Ammon (für Moorböden wird zweckmäfsig in dem veraschten Boden eine Gesammtbestimmung vorgenommen, ebenso für kalkreiche Böden). Der wesentliche Werth dieser schon früher empfohlenen Methode liegt darin, dafs der so gefundene Kalkgehalt des Bodens eine viel bessere Uebereinstimmung mit den Erträgen bezw. den durch die Pflanzen dem Boden entnommenen Kalkmengen zeigt, wie die sonst durch Salzsäure erhaltenen Zahlen. Auf Grund der Untersuchung soll der für alle Böden zu verlangende Kalkgehalt nicht unter 0,20 Proc. betragen (durch 10procentige Chlorammoniumlösung festgestellt), im Allgemeinen ist 0,25 Proc. als ein normaler Kalkgehalt anzusehen. Ob für die Verbesserung der physikalischen Eigenschaften eines Bodens trotz einer für die Ernährung der Pflanzen ausreichenden Kalkmenge im Boden nicht unter Umständen eine Kalkdüngung angebracht sein wird, soll dahin gestellt bleiben.

Ebermayer fand, dafs im Waldboden keine Nitrite und Nitrate enthalten sind oder doch nur in sehr geringen Mengen. Ebenso wenig konnte er im Torfboden und im Moorwasser Salpetersäure nachweisen. Er folgerte daraus, dafs die vegetabilischen Stoffe im Waldboden und Moorboden zur Nitrification ungeeignet sind. Migula[4]) hat daraufhin den Nachweis zu erbringen versucht, dafs auch im Waldboden Nitrification stattfindet, und seine Versuche führten zu der Folgerung, dafs in den obersten Schichten des Waldbodens, die noch mit in Zersetzung begriffenem Laube durchsetzt sind, eine Nitrification nicht stattfindet oder doch wenigstens zu bestimmten Jahreszeiten unterbleibt. Dieselbe ist aber in den tieferen Schichten vorhanden; es bilden sich Zonen verschie-

[1]) Fühling's landw. Ztg. 1900, Heft 19 u. 20. — [2]) Ann. Agronom. 24, 649; Chem. Centralbl. I, 685. — [3]) Landw. Jahrb. 1900, Heft 3; Fühling's landw. Ztg. 49. Jahrg., Heft 22, 23, 24. — [4]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenkunde II, 6, 365; Chem. Centralbl. II, 57.

dener Intensität der Nitrification, die im Waldboden anders liegen, als etwa im Ackerboden.

Durch zahlreiche Bodenuntersuchungen haben Krüger und Schneidewind[1]) festgestellt, daſs der Salpeter im Boden bei Gegenwart frischer organischer Substanz eine Zersetzung bezw. Umsetzung erleidet, wobei freier Stickstoff entweicht und Eiweiſs gebildet wird, in Folge dieser Vorgänge findet bei unzureichendem Salpetervorrath eine Ernteerniedrigung statt. Der Grund hierfür ist nicht etwa in der durch die Düngung hervorgerufenen Lockerheit des Bodens zu suchen, sondern es kommt hierbei nur der Dünger (Koth und Stroh) als Nährstoffkohlenstoffquelle für die schädlichen Organismen in Betracht. Die Salpeterzersetzung bezw. Umsetzung des Salpeters, Ammoniaks und Harns im Boden zu Eiweiſs ist demnach nach diesem Versuche bei Behandlung und Anwendung des Stalldüngers ein wichtiger Factor. — Weitere Versuche von Krüger und Schneidewind[2]) mit Algen ergaben, daſs die untersuchten chlorophyllgrünen Algen nicht im Stande sind, den Boden unmittelbar an Stickstoff zu bereichern. Wenn dies unter gewissen Umständen dennoch der Fall zu sein scheint, so kann eine solche Erscheinung nur darin ihre Erklärung finden, daſs die dem Auge auffallenden Algen für andere niedere, mit ihnen in Symbiose lebende stickstoffbindende Organismen (Bacterien) günstige Lebensbedingungen schaffen.

Pfeiffer und Lemmermann[3]) haben zur Denitrification und Stallmistwirkung schon öfters Beiträge geliefert, die mit den Anschauungen anderer Agriculturchemiker mehr oder weniger übereinstimmen. Aus einer neueren Arbeit erwähnen wir nur, daſs die Ansichten über die hohen Stickstoffverluste durch Entbindung des elementaren Stickstoffs im Boden und über die ungünstige Stallmistwirkung, welche ausschlieſslich auf die Umsetzung (Salpeter) zurückzuführen sei, nicht von Pfeiffer getheilt werden. Ueber das Wort „Denitrification“ versuchen Pfeiffer und Lemmermann eine eingehendere Erklärung zu geben, und die bestehenden Unklarheiten über diesen Ausdruck zu beseitigen. Ihrer Ansicht nach muſs man unter Denitrification mindestens drei Factoren zusammenfassen:

1. directe Schädigung des Pflanzenwachsthums durch gröſsere Mengen organischer Substanz;
2. Festlegung leicht löslichen Stickstoffs durch vermehrte Thätigkeit verschiedener Organismen;
3. eigentliche Denitrification.

---

[1]) Landw. Jahrb. 29, 747 (1900). — [2]) Ibid. 29, 771 (1900); Chem.-Ztg., Rep. 39, 339 u. 340. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 5. u. 6. Heft, S. 458 (1900).

Welcher dieser Factoren unter den verschiedenen praktischen Verhältnissen die Hauptrolle spielt, und wie man dies etwa zu beeinflussen vermag, das zu entscheiden dürfte eine Aufgabe sein, mit deren Lösung die Agriculturchemie und Bacteriologie sich voraussichtlich noch manches Jahr zu beschäftigen haben werden.

Krüger und Schneidewind betonen in ihrer Arbeit über die Bedeutung der Salpeterzersetzung, dafs sie die Bezeichnung „Salpeterzersetzung“ oder „Denitrification“ beibehalten haben in Anbetracht dessen, dafs diese Bezeichnung für die im Boden in Folge frischer Koth- und Strohdüngung stattfindenden Processe zuerst von Wagner und Märcker gewählt worden ist, trotzdem Krüger und Schneidewind wissen, dafs es sich nicht nur um Entbindung von freiem N, sondern auch um eine Eiweifsbildung handelte. Diese Processe finden nach den Versuchen auch im freien Lande statt, wie die in Lauchstädt ausgeführten Feldversuche beweisen.

In Heft 40 der Arbeiten der Deutschen Landwirthschafts-Gesellschaft kommt Koch[1]) in seinen Untersuchungen „über die Ursache der Rebenmüdigkeit“ zu dem Resultate, dafs die Rebenmüdigkeit als Bodenmüdigkeit eine Infectionskrankheit zu bedeuten habe, über deren Natur jedoch noch nichts Bestimmtes zu sagen sei, welche aber mit Schwefelkohlenstoff zu bekämpfen ist. — Zu gleichen Resultaten kam bereits Wollny im Jahre 1898[2]).

Ein Vortrag Tacke's[3]) lautet: „Die Fortschritte in der landwirthschaftlichen und industriellen Verwerthung der Moore“. Er bespricht da in den Hauptzügen die praktischen Erfolge, die auf den verschiedenen Moorböden in den letzten Jahrzehnten erzielt worden sind durch intensive Ackercultur unter Zuhülfenahme von Sand nach Rimpau'schem Verfahren und durch Nutzung als Grünland zu Wiese oder Weide mit und ohne Verwendung von Sand. An der Hand der in der neuen Versuchswirthschaft im Maibuschermoor gewonnenen Erträge liefert Tacke den Nachweis, dafs der Hochmoorboden, was Sicherheit und Höhe der Erträge betrifft, den Vergleich mit vielen besseren Bodenarten nicht zu scheuen braucht, und hebt die Bedeutung der Hochmoorcultur namentlich für das innere Siedelungswesen hervor. Zum Schlusse wendet sich Tacke zu der technischen und industriellen Nutzung der Moore; er warnt vor allzu günstigen Auffassungen auf diesem Gebiete und mahnt zur gröfsten Vorsicht gegenüber den vielen hervortretenden Anpreisungen und Vorschlägen über die technische Verwerthung des Moores zu allen möglichen Zwecken (Gewebe, Papier, Verkokung, ohne und mit Gewinnung der Nebenerzeugnisse und dergl.), die in fast keinem Falle bis jetzt die Probe in der Praxis bestanden

[1]) Fühling's landw. Ztg. 1900, S. 691. — [2]) Vierteljahrsschr. d. bayer. Landwirthschaftsrathes III, 319. — [3]) Illustr. landw. Ztg. 1900, S. 528.

haben. Er legt nach dieser Richtung nur der Verarbeitung geeigneter Moore auf Torfstreu oder Brenntorf, allenfalls unter besonders günstigen Verhältnissen auf Torfstreu, eine Bedeutung bei.

Düngung.

Gründüngung. Als Versuchspflanzen für Gründüngung empfiehlt Schirmer[1]): Seradella und Schwedenklee. Ueber die gelbe Lupine seien die Acten geschlossen; sie ist eine ungünstige Gründüngungspflanze und mufs der blauen und weifsen, besonders aber der ersteren Platz machen und zwar in Wirthschaften, wo man Kalk anwendet. — Ein Unterpflügen der reifen Lupinen wird praktisch wohl kaum in Frage kommen. Als zweckmäfsig dürfte sich nach Heinrich[2]) vielleicht die Unterbringung der Lupine zu der Zeit empfehlen, zu welcher die Pflanzen ihre Hauptmenge an Substanz producirt haben, das entspricht ungefähr der Zeit der beginnenden Reife und wo nur die untere Hälfte der Blätter gelb geworden ist. Die Pflanzen haben zu dieser Zeit voll angesetzt, sind aber verhältnifsmäfsig noch krautig, nicht strohig und bilden deshalb für die salpeterfressenden Bacterien noch nicht das günstigste Material zu deren Ernährung und starken Vermehrung.

Kali. Das Gesammtergebnifs der Kalidüngungsversuche in Lauchstädt geht nach Märcker dahin, dafs in Zukunft in der Versuchswirthschaft Lauchstädt, auch in Boden, der 0,3 bis 0,4 Proc. Kali enthält und bei einer Viehhaltung, welche es ermöglicht, die Rüben stets mit 400 Doppelcentner Stalldünger, die Kartoffeln mit 200 bis 300 Doppelcentner auf den Hektar zu düngen, nicht eine einzige Feldfrucht mehr ohne Kalidüngung angebaut wird. Das Ergebnifs dieser letzten Versuche ist ein so übereinstimmendes und sicheres, dafs Märcker diese Frage für den dortigen Boden für vollkommen abgeschlossen hält. Zur Erzielung von Maximalernten ist also auch in schweren Boden eine Kalidüngung nothwendig, speciell hat sich für Halmfrüchte der Kainit und für Wurzelgewächse das Chlorkalium besser bewährt. In welcher Form man nun aber das Kali — für Getreide jeder Art giebt man zwei Centner Kainit oder zwei Drittel Centner 40proc. Kalisalz — anwendet, mufs durch die Bodenbeschaffenheit bedingt sein. Das 40proc. Kali beeinflufst den Boden mechanisch am wenigsten. An der Hand einer Reihe von Bodenanalysen zeigt Dubbers[3]), dafs auch ganz schwere Thone und Letten mitunter äufserst kaliarm sein können und dafs die beobachtete Wirkungslosigkeit der Kainitdüngung auf solchen Böden nur deren Eigenschaft, den Boden

---

[1]) Illustr. landw. Ztg. 1900, S. 746. — [2]) Fühling's landw. Ztg. 1900, S. 61 ff., 90 ff. — [3]) Illustr. landw. Ztg. 1900, S. 655.

physikalisch zu verschlechtern, zugeschrieben werden mufs. Unter diesen Umständen ist es nothwendig, auch schwere Böden erneut auf ihr Kalibedürfnifs hin zu prüfen und die erforderliche Kalidüngung dann nicht mit Kainit, welches die an sich schon meist ungünstige physikalische Beschaffenheit solcher Böden nur noch verschlechtern würde, sondern mit dem neu in Aufnahme gekommenen Chlorkalium (mit 40proc. Kali) zu bewerkstelligen. Im Gegensatze zu der Unterscheidung „Kainit für leichte, 40er Kali für schwere Böden“ setze man die Unterscheidung „trockene“ und „nasse“ Böden, weil nicht immer die Eigenschaften leicht und trocken, schwer und nafs bei den verschiedenen Bodenarten zusammenfallen.

Nach Versuchen von Th. Schloesing fils[1]) unterliegt es keinem Zweifel, dafs Pflanzen sich mit Kali in sehr zusagender Weise ernähren können auf Kosten von Lösungen, welche nur wenige Millionstel dieses Stoffes enthalten; denn so verdünnt auch die Lösungen sind, sie ersetzen, was sie an die Pflanzen abgeben, sofort durch Zufuhr von aufsen. Schloesing hatte es durch frühere Versuche von der Phosphorsäure wahrscheinlich gemacht, dafs die Phosphorsäure, welche nur in sehr geringen Mengen in den die Ackererde tränkenden Wässern gelöst vorkommt, als unentbehrliches Nahrungsmittel selbst in diesen geringen Mengen eine wichtige Rolle spielt, Gleiches suchte er nun für das den Pflanzen nicht minder unentbehrliche Kali nachzuweisen.

Phosphorsäure. Die Phosphorsäurefrage ist für die Versuchswirthschaft Lauchstädt nach Märcker ebenso wie die Kalifrage insofern erledigt, als sämmtliche Culturgewächse in Lauchstädt, die Wurzelfrüchte, auch neben Stallmistdüngung, einer P_2O_5-Düngung bedürfen, besonders ist noch hervorzuheben die Wichtigkeit einer P_2O_5-Düngung neben einer Gründüngung.

Düngungsversuche über die Wirkung von Phosphorsäure in verschiedenen Formen haben Dafert und Reitmair[2]) angestellt auf Grund der Widersprüche, welche Reitmair's Versuche von 1898 im Gegensatze zu den Meifsl'schen Versuchen 1896 zeitigten. Bei Ausführung der Versuche war als Mafs der Düngewirkung die Erntemenge und nicht, wie Wagner das durchführte, die quantitative Aufspeicherung von Phosphorsäure in der Pflanze angesehen. Die Wagner'sche Bewerthung wäre berechtigt, wenn man ein möglichst phosphorsäurereiches Stroh zu erzielen bestrebt sei. Der Phosphorsäuregehalt des Strohes aber, der zwischen 0,1 bis 0,3 Proc. schwankt, ist dem Landwirthe ziemlich gleichgültig. Die Versuchsansteller stehen vielmehr auf dem Standpunkte: Wir wollen Korn ernten und nicht Stroh.

[1]) Naturw. Rundsch. 16, 205 (1900). — [2]) Illustr. landw. Ztg. 81, 772.

Geprüft wurden die Wirkungen von Thomasschlacke (hoch und niedrig citratlöslich) von Superphosphat, Algierphosphat und entleimtem Knochenmehl. Die Versuchsansteller fanden, dafs die Phosphorsäurewirkung der Thomasschlacken von dem Gehalt an Gesammtphosphorsäure abhängig ist, und sie verwerfen deshalb den Verkauf nach citratlöslicher Phosphorsäure; dafs die Wirkung der Phosphorsäure im entleimten Knochenmehl eine gute ist, dafs sich das Algierphosphat dem Thomasmehl als gleichwertig erwies, dafs die Wirkung der Thomasschlacke im Vergleiche zu Superphosphat sich wie 70:100 verhielt. (Die Richtigkeit der Schlufsfolgerung bezüglich der gleichen Bewerthung der Phosphorsäure in verschiedenen Sorten von Thomasschlacke bezweifeln wir nach unseren neueren Vegetationsversuchen, hierbei wirkte die citratunlösliche Phosphorsäure so gut wie gar nicht, die citratlösliche sehr gut.) Auf keinen Fall dürften die Resultate von Gefäfsversuchen zur Berechnung von Verwerthungszahlen herangezogen werden. — Diesen Ansichten können wir nicht beipflichten, ebenso nicht der Referent in der Chem.-Ztg., Rep. 35, 302 (1900), da richtig ausgeführte Gefäfsversuche auch über die Düngewirkung der verschiedenen Düngemittel wichtigen Aufschlufs geben. — Warum die früheren Wagner'schen und Märcker'schen Vegetationsversuche für die Knochenmehlphosphorsäure so niedrige Werthe gaben, läfst sich durch die neuerdings von Kellner und Böttcher ausgeführten Versuche sehr gut erklären: durch den hohen Gehalt an kohlensaurem Kalk, welcher entweder in den Versuchserden schon enthalten oder zugesetzt war, ist die Humussäure im Boden unwirksam gemacht worden, und die Knochenmehlphosphorsäure konnte daher nicht in Lösung gebracht werden. Kellner und Böttcher[1]) fanden weiter, dafs die Beigabe von kohlensaurem Kalk auf die Wirkung von Superphosphat- und Thomasmehl-Phosphorsäure keinerlei ungünstigen Einflufs geäufsert hat. Dagegen stellt sich in sämmtlichen Versuchen mit Knochenmehl eine starke Ertragsverminderung als Folge der Kalkdüngung heraus. Im Durchschnitte der Versuche mit einfacher Phosphorsäuregabe wurde, wenn man die Mehrerträge auf den nicht gekalkten Gefäfsen gleich 100 setzt, die Wirkung der Knochenmehl-Phosphorsäure durch Kalkdüngung auf 33, also um 67 Proc. herabgedrückt. Bei diesen Versuchen betrug die Wirkung der Knochenmehlphosphorsäure 65, wenn die Wirkung der wasserlöslichen Phosphorsäure gleich 100 gesetzt wurde. Die erhaltene Zahl für die Wirksamkeit der Knochenmehlphosphorsäure stimmt mit der bei den Feldversuchen von Dafert und Reitmair erhaltenen Zahl überein, während die Wirksamkeit der citratlöslichen Phosphorsäure der

[1]) Chem.-Ztg., Rep., 34, 292 (1900).

Thomasmehle der der wasserlöslichen gleich war. (Das kg/Proc. P_2O_5 kostet augenblicklich in der Thomasschlacke 23½ Pfennig, dementsprechend müfste das kg/Proc. P_2O_5 im Knochenmehl nach seiner gefundenen Wirksamkeit mit 16 Pfennig in Rechnung gestellt werden!! Ueberdies wird nach den obigen Versuchsergebnissen die Wirkung der Knochenmehlphosphorsäure in kalkreichen Böden noch bedeutend herabgedrückt werden.)

Die Phosphorsäure in der „Leipziger Poudrette" und in „von Krottnaurer's Blankenburger Dünger" steht nach Böttcher's Versuchen [1]) der der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate wenig nach, während die Wirkung des Stickstoffs in beiden Düngemitteln kaum zur Hälfte der des Salpeterstickstoffs gleichkommt. Die Phosphorsäurewirkung der Leipziger Poudrette ist nach diesen Versuchen höher als diejenige, welche Märcker früher für Bremer und Augsburger Poudrette gefunden hat. Die Ursache liegt entweder darin, dafs die Leipziger Fäcalien mit Schwefelsäure angesäuert werden, wodurch ein theilweiser Aufschlufs der unlöslichen Nährstoffe erfolgt, oder die Gaben von kohlensaurem Kalk bei den Märcker'schen Versuchen haben die Phosphorsäurewirkung der Bremer und Augsburger Poudrette herabgedrückt.

Einem Berichte [2]) des Kaiserlich Deutschen Generalconsulates in Kairo ist zu entnehmen, dafs neuerdings in Aegypten Phosphatlager entdeckt worden sind, die der ägyptischen Landwirthschaft selbst gute Dienste leisten können. Die Lager befinden sich an Karawanenstrafsen in der Libyschen Wüste und sind leicht zu erschliefsen. Ueber die Güte des aufgefundenen Phosphats spricht sich das Gutachten des chemischen Sachverständigen verhältnifsmäfsig günstig aus. Soweit die Proben bisher analysirt worden sind, hat sich in ihnen Phosphorsäure in einer Menge vorgefunden, die ungefähr 40- bis 60 proc. phosphorsaurem Kalk entspricht. Es handelt sich somit um ein Product, welches zum Mindesten den gewöhnlichen belgischen Phosphaten gleichwerthig ist. Freilich wird, sofern nicht die Analyse weiterer Proben noch günstigere Ergebnisse liefern sollte, an eine Ausfuhr in das Ausland ebenso wenig wie an eine Verarbeitung in die leichter löslichen Superphosphate gedacht werden können. — Günstiger sind die Untersuchungen des Phosphatlagers der Weihnachtsinseln (100 Seemeilen südlich von Java) ausgefallen, so dafs dem Export und der Verarbeitung dieses wichtigsten Düngemittels nichts im Wege steht [3]).

Aus den Ergebnissen von Düngungsversuchen, welche Kloepfer-Kettwig [4]) mit schwefelsaurem Ammon anstellte

---

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 34, 293 (1900). — [2]) Illustr. landw. Ztg. 103 u. 104, 994 (1900). — [3]) Ibid. 53, 529. — [4]) Fühling's landw. Ztg. 1900, S. 376.

und wobei er als Versuchspflanzen: Kartoffeln in vier Sorten, Runkelrüben in zwei Sorten und Zuckerrüben benutzte, soll nach Kloepfer-Kettwig zu schliefsen sein, dafs

1. selbst sehr starke Düngungsmengen sich als äufserst rentabel erweisen, wenn in Bezug auf die Bodenbearbeitung, sowie die Auswahl des Saatgutes nichts vernachlässigt wird,
2. keine Veranlassung vorliegt, bei der Frühjahrsbestellung den aus dem Auslande importirten Chilisalpeter dem im Inlande gewonnenen Ammoniumsulfat vorzuziehen.

Diese Schlüsse sind jedoch mit Vorsicht aufzunehmen, da mafsgebende Versuche von Wagner und Märcker ergaben, dafs die Wirksamkeit des schwefelsauren Ammons im Durchschnitte 80 bis 90 gegenüber der des Chilisalpeters (100) sei.

Frischer Teichschlamm[1]) darf nicht direct aufs Feld gebracht werden, sondern mufs, nachdem er einigermafsen abgetrocknet ist, mit gelöschtem Kalk behandelt und alle zwei bis drei Monate durchgearbeitet werden. Wenn er nach zwei- bis dreimaligem Umarbeiten nicht mehr sauer reagirt, so darf er auf Wiesen resp. Felder gebracht werden und wird jetzt hier seine günstige Wirkung entfalten.

Stalldünger. Ueber die Anwendung antiseptischer Mittel zur Conservirung des Stalldüngers theilt Märcker[2]) mit, dafs es vor Allem darauf ankommt, nicht die gährungserregenden Mikroorganismen völlig abzutödten. Er glaubt deshalb auch nicht, dafs dem neuen Düngerconservirungsmittel Sanatol eine vortheilhafte Wirkung zuzuschreiben ist. (Nach Gerlach und Herzfeld besteht dieses Geheimmittel aus freier Schwefelsäure und einigen Destillationsproducten des Theers, wie Phenol und Kresol u. a. m., und dürfte bei dem hohen Preise nicht die erwünschte Wirkung hervorbringen.) Die Anwendung von kohlensaurem Kalk ohne Torfstreu ist nur eine halbe Mafsregel, beides mufs zusammen angewandt werden. Die Torfstreu bringt man zweckmäfsig in die hinter den Ständen der Thiere befindlichen oder anzulegenden Rinnen, den Kalk giebt man vortheilhaft vielleicht zweimal in der Woche in der entsprechenden Menge auf den Düngerhaufen. — Ein lange lagernder, gut vergohrener Stallmist wirkt bedeutend besser im Acker als frischer Stalldünger, in welchem bekanntlich die salpeterzerstörenden Bacterien reichliche Nahrung finden, so dafs sie sich schnell vermehren und ihre salpeterzerstörende Thätigkeit in vollem Mafse ausüben können. Die Hauptsache bei der Conservirung des Stallmistes bleibt die gute mechanische Behandlung und Schutz

---

[1]) Illustr. landw. Ztg. 1900, S. 944. — [2]) Ibid. 1900, S. 273.

vor Verlusten durch Abfliefsen der werthvollen Jauche, sowie vor Luftzutritt durch Feuchthalten und Festtreten des Düngers [1]).

Den Einflufs der Vertheilung des Düngers auf seine Wirkung studirte Pomorski [2]) vermittelst eingehender Vegetationsversuche und fand, dafs die Menge und Art der Vertheilung auf den Ertrag einen bei verschiedenen Düngern und Pflanzen ungleichartigen Einflufs ausübt. Die für den Erfolg der Düngung sehr bedeutsame Vertheilung mufs von der Praxis mit gröfserer Aufmerksamkeit behandelt werden, die Wirkung kann dadurch unter Umständen stark gehoben und es kann auch an Dünger gespart werden.

Pflanzenphysiologie.

Die Sonnenstrahlen wirken nach Tammes [3]) weder begünstigend noch schädlich auf die Keimungsfähigkeit von trockenen Samen, auch wenn sie längere Zeit einwirkten.

Nach R. Windisch [4]) beeinträchtigt Kalkhydrat die Keimungsenergie, welche bei steigendem Gehalte der Quellflüssigkeit an Kalkhydrat abnimmt. Die Keimungsenergie wird durch das Kalkhydrat am wenigsten beeinflufst bei dem Weizen, dann folgt die Gerste, der Hafer und schliefslich der Roggen.

Nach Coupin [5]) wirken alle Salze auf Pflanzen tödtlich, sobald ein gewisser Gehalt der Nährlösung resp. der Bodenflüssigkeit an dem Salze erreicht wird. Als Versuchsobject wurde Getreide benutzt. Vom Kalium, Natrium, Ammonium besitzen die Nitrate, Sulfate und besonders die Phosphate nur geringe Giftigkeit und wirken erst in Concentrationen über 1 Proc. tödtlich. Bei den Haloiden steigt die Giftigkeit mit dem Atomgewichte des Halogens. Jodide sind starke Gifte. Noch giftiger wirken die Chlorate und Chromate, alle werden aber übertroffen von den Oxalaten. Die beim Stoffwechsel auftretende Säure wird durch Ueberführung in das Kalksalz unschädlich gemacht, ein Kalkmangel führt Oxalsäurevergiftung herbei. [Wendeler [6]) fand in den jungen Rübenblättern beträchtliche Mengen Oxalsäure.] Die Giftigkeit der Calcium-, Strontium- und Baryumverbindungen steigt nach Coupin [7]) in demselben Sinne wie die Atomgewichte der Metalle.

Th. Schloesing jun. [8]) hat bereits früher den Gasaustausch zwischen ganzen Pflanzen und der Atmosphäre während einer langen Zeit studirt. Bei diesen Versuchen wurden die Pflanzen

---

[1]) Braunschw. landw. Ztg. 47, 207. — [2]) Chem. Centralbl. 1900, II, S. 1249. — [3]) N. R. 1900, S. 538. — [4]) Landw. Versuchsstat. 54, 283—309. — [5]) Chem.-Ztg., Rep. 22, 193. — [6]) Zuckerind. 25, 969. — [7]) Compt. rend. 30, 791 [Naturw. Rundsch. 15, 332 (1900)]. — [8]) Compt. rend. 131, 716 (Chem. Centralbl. 1900, II, S. 1280).

mit Nitraten ernährt. Unter Beibehaltung der früher gewählten Versuchsbedingungen hat er jetzt die Pflanzen mit Ammonsalzen ernährt und dabei Sorge getragen, dafs aus dem Ammoniak keine Nitrate entstehen konnten. Wie in den früheren Versuchen gaben die Pflanzen mehr Sauerstoff ab, als durch Reduction der Kohlensäure entstehen konnte. Als Quelle dieses Sauerstoffs sind die Mineralsalze, besonders die Nitrate, des Bodens anzusehen, welche von den Wurzeln aufgesaugt und im Pflanzenkörper theilweise reducirt werden.

Müntz hatte seiner Zeit nachgewiesen, dafs die Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure für die Assimilation durch höhere Pflanzen nicht nöthig sei. Da jedoch seine Versuche in Folge der Versuchsanstellung nicht ganz beweiskräftig waren, stellte Mazé[1]) neue Versuche an und konnte nach alleiniger Anwendung von Ammoniak und von Salpetersäure ganz normale Pflanzen erzielen; ebenso ergab die Prüfung des Bodens, dafs es wirklich gelungen war, jede Infection mit nitratbildenden Mikroorganismen im Versuche auszuschliefsen. — Die Versuche im Jahre 1898 und 1899 mit dem stickstoffassimilirenden Alinit sind nach dem Gerlach'schen Berichte[2]) negativ ausgefallen, weder eine Impfung mit Alinit allein, noch eine solche unter Zugabe von kohlenstoffhaltigen Nährstoffen (Traubenzucker etc.) hat die Entwickelung der Pflanzen gefördert und eine Ertragssteigerung bewirkt.

Müller-Thurgau's[3]) Ergebnisse aus den Versuchen „über den Einflufs des Stickstoffs auf das Wurzelwachsthum“ weisen darauf hin, dafs die Wurzeln im Stande sind, Eiweifsstoffe zu bilden, wenn ihnen von den Blättern oder von den Reservebehältern aus Zucker zugeführt wird und sie von aufsen Stickstoff in Form von salpetersauren Salzen aufnehmen können.

Prianischnikow erklärt die Beobachtung, dafs in jungen, an Eiweifszersetzungsproducten reichen Papilionaceenpflänzchen eine Zunahme der Eiweifsstoffe ohne Verringerung des Asparagins stattfindet, mit der Annahme, dafs in diesen Fällen der Stickstoff für die Eiweifssynthese in der Hauptsache nicht vom Asparagin, sondern von anderen Eiweifszersetzungsproducten geliefert werde. Die Beobachtung findet eine bessere Erklärung in der Hypothese Schulze's[4]), dafs die zunächst entstehenden Zersetzungsproducte des Eiweifses eine Umformung in Glutamine und Asparagin erfahren, weshalb das zur Eiweifssynthese verbrauchte Asparagin immer wieder gebildet wird. Deshalb werden sich in jüngeren Keimpflanzen die primären Producte des Eiweifszerfalles vollstän-

[1]) Illustr. landw. Ztg. 1900, S. 853. — [2]) Jahrb. d. landw. Versuchsst. Posen 1900. — [3]) Bied. Centralbl. 29, 101 ff. — [4]) Ber. d. d. botan. Ges. 18, 36 (Chem. Centralbl. 1900, I, S. 1031).

diger finden als in älteren Pflänzchen. Während durch Schulze festgestellt ist, dafs das Asparagin für die Pflanze ein Eiweifsbildner ist, haben sich die Amidosäuren nicht als gleich gutes oder besseres Material für die Eiweifssynthese erwiesen.

E. Schulze's[1]) Untersuchungen haben gezeigt, dafs in den Keimlingen verschiedener Pflanzen, wenn der Keimprocefs im Dunkeln stattfindet, verschiedene Zersetzungsproducte des Eiweifses und diese in verschiedenen Mengen auftreten. Deshalb hat Schulze über den Eiweifszerfall in den Keimpflanzen Hypothesen aufgestellt, die durch neuere Untersuchungen bestätigt worden sind. Es ist also zu erwarten, dafs die Keimpflanzen geringeren Alters die primären Producte des Eiweifszerfalles vollständiger enthalten als die älteren Pflänzchen, und dafs bei fortschreitendem Keimungsprocesse eine allmähliche Verschiebung des Mengenverhältnisses zwischen Asparagin und den neben diesem auftretenden Amidosäuren und Basen stattfindet. Bei fortschreitender Keimung nimmt die Menge des Leucins, Tyrosins und Arginins ab, während die des Asparagins wächst. Der Abbau der Eiweifsstoffe in den Keimpflanzen geschieht durch Enzyme.

Emmerling[2]) glaubt durch seine neuen Untersuchungen seine frühere Hypothese „über die Entstehung der Amidosäuren der Pflanzen“ weiter unterstützt zu haben, nach welcher angenommen wurde „eine Bildung durch Synthese (Aufbau) auf Kosten der in die Pflanze einwandernden einfachen anorganischen Stickstoffverbindungen und der durch Assimilation bereits erzeugten organischen Substanz“. Einen strengen Beweis für die Richtigkeit derselben hat er jedoch auch durch diese Arbeit nicht geliefert. Der Vorgang der Eiweifsbildung in der höheren Pflanze bietet, da er sich neben vielen anderen Bildungen und Bewegungen vollzieht, dem exacten Versuche zu grofse Schwierigkeiten dar. Es konnte daher nur der Weg eingeschlagen werden, eine Summe von Daten, welche dem Erscheinungskreise der Eiweifsbildung angehören, in einem speciellen Falle experimentell zu ermitteln und dann zu prüfen, ob dieselben mit obiger Hypothese im Einklange stehen.

Jost[3]) giebt einen auf Literaturstudium gestützten Bericht über den jetzigen Stand unserer Kenntnisse von der Assimilation des Stickstoffs in den chlorophyllführenden Pflanzen. Die darin erwähnten Arbeiten — über Knöllchenbacterien, Algen mit stickstoffsammelnden Pilzen, Ernährung der grünen Pflanzen mit anderen stickstoffsammelnden Pilzen, Ernährung der grünen Pflanzen

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 241 (Chem. Centralbl. 1900, II, S. 916). — [2]) Landw. Versuchsstat. 54, 215 (Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 251). — [3]) Biol. Centralbl. 20, 625 (Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 232).

mit anderen Stickstoffverbindungen (Harnstoff, Glycocoll, Asparagin etc.), Eiweifsbildung aus dem aufgenommenen Stickstoff a) im Lichte und b) in der Dunkelheit, und Eiweifszerfall im Sommer — haben wir theils in diesem, theils in den früheren Jahresberichten schon wiedergegeben (siehe Jahrbuch der Chemie 1897, 1898, 1899).

v. Seelhorst[1]) hat durch Untersuchungen einen zahlenmäfsigen Beweis für die jedem Züchter im Allgemeinen lange bekannte Thatsache gebracht, dafs man bei der Züchtung nicht schablonenmäfsig Jahr für Jahr nach ein- für allemal festgestellten Normen der äufseren Gestalt und des inneren Gehaltes der Pflanzen die Zuchtpflanzen auswählen darf, denn die Pflanze ändert sich entsprechend den durch die Jahreswitterung bedingten Wasserverhältnissen des Bodens in den einzelnen Jahren in allen ihren Theilen. Man mufs vielmehr Jahr für Jahr den Mafsstab für die Auswahl der Elitepflanzen entsprechend den Witterungsverhältnissen des Jahres — ganz abgesehen von den Veränderungen der Pflanzen, die durch verschiedenen Boden, verschiedene Düngung und verschiedene Standweite hervorgebracht werden — variiren, indem man allerdings stets dabei das Zuchtziel klar vor Augen hat. Diese Untersuchungen geben ferner Anhaltspunkte zur Beurtheilung des durch die speciellen Witterungsverhältnisse eines Jahres bedingten Einflusses auf Gestalt und Gehalt von Hafer und Sommerweizen.

Aus der Arbeit von Seelhorst, Georgs und Fahrenholtz[2]) „über den Einflufs des Wassergehaltes und der Düngung des Bodens auf die Production und die Zusammensetzung von Futterpflanzen“ ist zu entnehmen: Die Vermehrung des Wassergehaltes des Bodens erhöht innerhalb der Versuchsgrenzen die Ernte des Klees und an den hauptsächlichsten thierischen Nährstoffen in demselben und sie vermehrt ebenfalls die absolute Ernte des Grases; eine Erhöhung der Stickstoffernte des Grases wird stattfinden, wenn genügend Stickstoff im Boden ist, wie es aus den Pagnoul'schen Versuchen hervorgeht. Die Qualität des Ernteproductes erleidet mit der Vermehrung des Wassers im Boden eine Verschlechterung. Die grüne Masse des Klees (erster Schnitt) hat einen um so geringeren Trockensubstanzgehalt, um so feuchter er gestanden hat. Schliefslich sei noch erwähnt, dafs der procentische Aschengehalt der Futterpflanzen im Allgemeinen mit der Vermehrung der Bodenfeuchtigkeit zunimmt.

Hanicotte[3]) (Béthune, Nordfrankreich) schröpft seinen gesammten Weizen zweimal und erzielt dadurch, dafs kein Weizen

[1]) Journal. f. Landw. 48, II, 177. — [2]) Ibid. 48, II, 265. — [3]) Braunschw. landw. Ztg. Nr. 16.

zum Lagern kommt, ferner, dafs er alles geschröpfte Getreide mit dem Bindemäher mähen kann. Er vermeidet jede Verletzung der jungen Aehre durch frühzeitiges Beschneiden und erhält nur eine ganz geringe Menge mageres Korn. Der Hafer darf nur einmal geschröpft werden. Ob sich dieses mechanische Mittel gegen das Lagern auch anderwärts bewährt hat, konnte nicht in Erfahrung gebracht werden.

Interessante Culturversuche über die Anpassung der Pflanzen an das Mediterranklima hat Bonnier[1]) angestellt. Die Pflanzen des Mittelmeergebietes erleiden gewöhnlich zweimal im Jahre einen Stillstand ihres Wachsthums; erstens im Winter, wo der Stillstand aber weniger scharf ausgesprochen ist als in den nördlicheren Ländern, und sodann im Sommer in Folge der grofsen Trockenheit. Dank ihrer Organisation können die Mittelmeergewächse eine stärkere Beleuchtung und eine höhere Wärmesumme ertragen; sie haben daher eine energische Chlorophyllassimilation und müssen einer starken Transpiration widerstehen. Da eine grofse Zahl der in den temperirten Gebieten verbreiteten Pflanzen an den Mittelmeerküsten fehlen und umgekehrt die Mediterranflora zahlreiche, ihr eigenthümliche Arten enthält, so liegt die Frage nahe, ob sich die Pflanzen der temperirten Länder nicht, innerhalb gewisser Grenzen wenigstens, dem Mediterranklima anpassen können, indem sie ihre Gestalt und ihren Bau theilweise ändern. Aus den angestellten Versuchen geht hervor, dafs viele Arten der gemäfsigten Gegenden in gewissem Grade ihre Gestalt ändern können, um sich an das Mediterranklima anzupassen, und dafs die durch das Experiment hervorgerufenen Merkmale einen geringeren Grad von denjenigen darstellen, die man bei den im Mittelmeergebiete einheimischen Pflanzen findet und die der Mediterranflora ihr eigenartiges Gepräge verleihen.

Thierphysiologie.

Während Voit und v. Pettenkofer fanden, dafs bei reichlicher Fütterung eines Thieres mit reinem Muskelfleische ein Theil des Kohlenstoffs im Thierkörper zurückgehalten wird und somit ein Uebergang von Eiweifs in Fett stattfindet, hat Pflüger schon in einer früheren Arbeit nachgewiesen, dafs nicht nur der Stickstoff, sondern auch der Kohlenstoff des in der Nahrung enthaltenen Eiweifses in den Ausscheidungen wiederkehrt. Auch Cremer's versuchte Vertheidigung der Voit'schen Lehre hält Pflüger[2]) für verunglückt und ist nach wie vor auf Grund seiner Arbeiten der

[1]) Compt. rend. 129, 1207 (Naturw. Rundsch. 15, 175). — [2]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genufsmittel 1900, S. 622—623.

Ueberzeugung, dafs das Fett nicht aus Eiweifs, sondern aus Kohlehydraten, bezw. aus Zucker entsteht.

Zadik's[1]) Stoffwechselversuche mit phosphorhaltigen und phosphorfreien Eiweifskörpern haben ergeben, dafs der thierische Organismus nicht die Fähigkeit besitzt, die für das Leben der Zelle erforderlichen phosphorhaltigen organischen Verbindungen aus phosphorfreien Eiweifskörpern und Phosphaten synthetisch zu bilden. Er bedarf vielmehr der Zufuhr phosphorhaltiger Eiweifskörper in der Nahrung, deren Phosphor in organischer Bindung resorbirt und assimilirt werden kann.

Nachdem sich bei den früheren Versuchen Abderhalden's[2]) ergeben hatte, dafs das anorganische Eisen als Zusatz zu einer eisenreicheren Nahrung (Milch) eine gröfsere Wirkung entfaltet, als wenn dasselbe dem eisenärmeren Reis beigegeben wird, stellte er weitere Untersuchungen an über die Assimilation des Eisens und seine Beziehungen zur Blutbildung, aus denen Folgendes hervorging: Die Wirkungen des Eisens in anorganischer Form und in Form von Hämatin decken sich nicht. Das im Hämoglobin und Hämatin enthaltene Eisen wird jedenfalls assimilirt. Je mehr „Nahrungseisen“ vorhanden war, um so gröfser war der Einflufs des anorganischen Eisens auf die Hämoglobinbildung. Ist die Zufuhr von Nahrungseisen eine ungenügende, so sind organische Eisenverbindungen, wie Hämatin, von Nutzen, jedenfalls braucht man nicht zum sogenannten Hämatogen, Hämogallol, Hämol etc. zu greifen.

Den Einflufs gröfserer Wassermengen auf die Stickstoffausscheidung beim Menschen studirte Neumann[3]). Auf Grund seiner Befunde schliefst er sich den Anschauungen von Seegen, Oppenheim und von Norden an und kommt demnach zu dem Schlufsergebnifs, dafs die durch plötzlich erhöhte Wasserzufuhr bedingte Stickstoffsteigerung im Harn als eine vermehrte Auslaugung der Gewebe anzusehen ist. Die praktische Folgerung aus den Versuchen ist die, dafs bei Stoffwechselversuchen stets mittlere und möglichst gleichmäfsige Flüssigkeitsmengen verabreicht werden sollten.

M. Gruber[4]) fand dagegen durch Versuche, welche er mit Hunden anstellte, dafs durch ausgiebige Wasserzufuhr die 24stündliche Stickstoffausscheidung nicht oder doch nur sehr wenig beeinflufst wird, ferner dafs das Kochsalz von wesentlichem Einflusse auf die Secretion der Magensalzsäure ist. Möglich ist, dafs hier-

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genufsmittel 1900, S. 627. — [2]) Chem.-Ztg., Rep., 16, 141. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. Heft 11, S. 269; Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genufsmittel 1900, S. 630. — [4]) Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1899, S. 488 (Chem. Centralbl. 1900, II, S. 639).

durch eine verschiedene Verdauung des Eiweifses und somit eine Aenderung in der Ausscheidung des Stickstoffs bewirkt wird.

Kellner[1]) und seine Mitarbeiter haben neue grundlegende Untersuchungen über den Stoff- und Energieumsatz des erwachsenen Rindes bei Erhaltungs- und Productionsfutter geliefert. Die Untersuchungen bezweckten im Wesentlichen die Erforschung der Verwerthung einzelner Nahrungsstoffe, sowie ganzer Futtermittel durch das erwachsene Rind innerhalb des Mastfutters. Es ist unmöglich, hier auch nur ganz gedrängt einen Auszug aus der Arbeit zu geben, weil es uns thatsächlich an Platz mangelt, wir verweisen deshalb auf das Original[2]). Als Hauptergebnifs soll nur angeführt werden, dafs die Eiweifsstoffe für die Mästung ausgewachsener Thiere nicht den Werth besitzen, den man ihnen bisher beimafs, dieselben können vielmehr für diesen Zweck zum grofsen Theil durch Kohlehydrate ersetzt werden.

Die chemischen Nährmittel der Neuzeit behandelte Eichengrün[3]) in einem vorzüglich zusammengestellten Vortrage. Es würde viel zu weit führen, auch nur die darin angeführten Namen hier aufzuzählen, wir beschränken uns deshalb nur die vier Gruppen anzugeben, welchen Eichengrün die verschiedenen Nährmittel etc. zutheilt:

1. Die Präparate, welche hauptsächlich Genufs- und Anregungsmittel sind. (Typus des Fleischextractes.)
2. Die Präparate, welche gleichzeitig Nährwirkung und anregende Wirkung auf den Appetit besitzen. (Typus der Somatose.)
3. Die eigentlichen Eiweifskörper, welche nur eine vermehrte Stickstoffzufuhr beabsichtigen und zwar
    a) die löslichen, aus leicht verdaulichem Eiweifs dargestellten (Typus der Nutrose);
    b) die unlöslichen aus Fleisch und Pflanzenmehl erhaltenen (Typus des Tropons).
4. Die Gemische aus Eiweifs, Fetten und dextrinirtem Mehl (Typus der Kindermehle.)

Als eigentliche chemische Nährmittel kommen nur Gruppe 2. und 3. in Betracht, und bei diesen ist die Frage, welche Classe von Präparaten die bessere ist, und welches von diesen wiederum das beste, noch nicht entschieden und wird auch wohl nie entschieden werden, da ihre Anwendbarkeit wesentlich von den Bedingungen und Forderungen eines jeden Falles und zum Theil auch von dem Willen oder der Geschmacksrichtung der Patienten ab-

---

[1]) Chem. Centralbl. I, 992. — [2]) Landw. Versuchsst. 53, 1—474 (1900). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 268 (1900).

hängt. Dafs das Interesse an den neuen Präparaten auch Auswüchse zeitigen würde, war vorauszusehen; erwähnt sei nur das Isyn, welches anscheinend nichts Anderes ist als ein Gemisch von Zucker und Cacao und welches als „das Nährmittel des 20. Jahrhunderts“ bezeichnet wird. Andererseits treibt die Sucht, alle Nährstoffe enthaltenden Producte jetzt zu medicinischem Gebrauche zu empfehlen und womöglich von Aerzten begutachten zu lassen — ist doch letzthin sogar Maggi's Suppenwürze mit einer ärztlichen Publication beehrt worden —, die merkwürdigsten Blüthen. So steht z. B. in der Wiener med. Presse Nr. 44 eine Note, in welcher ein Präparat empfohlen wird:

> „als hervorragendes Kräftigungsmittel, Genufsmittel erster Güte, für Nervöse ein Opiat, für katarrhalisch Erkrankte ein schleimlösendes Mittel, für Reconvalescenten ein Kräftigungsmittel.“ Dieses medicinisch empfohlene Mittel heifst — Spatenbräu.

Von den durch Ehrmann und Kornaut[1]) bacteriologisch geprüften Nährpräparaten, von welchen schon in Anbetracht ihres hohen Preises und der Art ihrer Verwendung gefordert werden kann, dafs dieselben keimfrei oder mindestens sehr keimarm geliefert werden, dafs sie keine solchen Keime enthalten, die Milch oder Bouillon faulig oder sonst irgendwie ekelerregend verändern, und dafs sie selbstverständlich frei von für die Menschen pathogenen Mikroorganismen sind, erwies sich nur das Fersan (Wien[2]) als keimfrei.

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genufsmittel 1900, S. 735—736. — [2]) Chem.-Ztg., Rep., 16, 141.

Metallurgie.

Von

E. F. Dürre und **Fr. v. Kügelgen.**

Allgemeines.

Im verflossenen Jahre hat sich auf den meisten Gebieten der Industrie ein gewisser Rückschlag geltend gemacht [1]), welcher auf verschiedene Ursachen wohl theils politischer, theils wirthschaftlicher Natur zurückzuführen ist.

---

[1]) Dieser Rückschlag ist besonders auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens aufgetreten, wo vollständige Stillstände eingetreten sind, die auf Monate, vielleicht auf Jahre hinaus alles Voranschreiten aufheben. Man kann trotzdem nicht sagen, dafs technische Fortschritte im Einzelnen oder Ganzen des Eisenhüttenbetriebes unterbrochen oder abgeschnitten worden wären; jedenfalls aber läfst sich momentan gar nicht übersehen, welche technischen Folgen die jähe, im vorigen Sommer und Herbst hereingebrochene Krisis auf dem gedachten Betriebsgebiete zurücklassen wird.

Es hatten sich im Beginne des Berichtsjahres, wie im Jahre vorher, eine Reihe von bereits früher besprochenen Verbesserungen und Neuerungen Bahn gebrochen, die denn auch auf der Tagesordnung der technischen Vereinsversammlungen mehrfach erörtert worden sind und viel Beachtenswerthes zeigen.

Grofse Werke, die durch ausreichende Rücklagen und sonstige Reserven in ihren Grundlagen mehr als andere gesichert sind, werden die jetzige Zeit unterbrochenen Betriebes unzweifelhaft dazu benutzen, mit Ruhe Einrichtungen zu treffen, um neue Processe durchführen zu können, aber im Ganzen hat die Krisis, die durch Ueberproduction, dann durch die asiatischen und afrikanischen Kriegszüge und den dadurch lahm gelegten Handel entstanden ist und sich verstärkte, ganz eigenthümliche Verhältnisse hervorgebracht, welche ein ganz anderes Bild der Eisenindustrie im Einzelnen wie im Ganzen geben, als es im vorigen Frühjahre erwartet werden konnte. Auch sonstige Verhältnisse verschoben sich in eigenthümlicher Weise gegen einander. Während die kleineren Eisenhüttenbetriebe, bei denen wegen des

Ein Ereignifs auch auf dem Gebiete der Metallurgie war die Pariser Weltausstellung, welche dem Metallurgen eine Fülle von interessantem Material lieferte. Unter Anderem sah man dort eine Gasmaschine der Gesellschaft John Cockerill in Seraing arbeiten, ferner eine nach der Siemens-Methode eingerichtete Goldextractionsanlage, im Betriebe vorgeführte Carbidöfen etc.

Es kann hier nicht auf Einzelnes eingegangen werden und es sei daher auf einen interessanten und ausführlichen Bericht von Borchers verwiesen, welchen er unter dem Titel „Die Elektrochemie und ihre weitere Interessensphäre auf der Weltausstellung in Paris 1900" für die Zeitschrift für Elektrochemie ausgearbeitet hat [1]). Wie schon der Titel besagt, ist nicht nur die Elektrochemie allein behandelt. So werden die Mineralreichthümer der verschiedenen Länder und Colonien eingehend besprochen. Ferner finden auch die Energiequellen und Mittel zu ihrer Verwerthung und schliefslich auch nicht elektrochemische metallurgische Processe und Apparate gebührende Berücksichtigung.

---

starken Antheiles der Handarbeit an der Herstellung eine eigentliche Massenproduction nicht im Vordergrunde stand und wobei auch eine gröfsere Vielseitigkeit der Fabrikation vorhanden war als bei jener, ihre Betriebe mit relativ geringer Einschränkung weiterführen konnten, wenn auch die bethätigten theueren Materialankäufe aus der Zeit der Steigerung durch die gesunkenen Verkaufspreise Veranlassung zu vielen Geldverlusten gaben, so kann man aus dem augenblicklichen Anblicke der Betriebe doch nur ein mäfsiges Zurückgehen abstrahiren.

Anders dagegen, ganz anders steht es mit den Grofsbetrieben, welche in grofser Zahl knapp vor dem Eintreten des kritischen Rücklaufs der Entwickelungscurve betriebsfertig oder betriebsfrei geworden waren. Es ist ja klar, und zahlreiche Unterredungen mit den Betriebsleitern haben es dem Referenten bestätigt, dafs Einrichtungen, deren Kostspieligkeit hauptsächlich durch die Absicht bedingt war, grofse Productionen, namentlich an schmiedbaren Halbproducten, möglichst automatisch auf den Markt gelangen zu lassen, hinsichtlich der Verzinsung und Abschreibung dieser automatischen Betriebseinrichtungen Fehlbeträge und Fehlschläge hervorrufen mufsten, sobald die commerciellen Voraussetzungen einer riesenhaft gesteigerten Massenproduction nicht mehr existirten; dadurch gerieth Vieles ins Stocken, und man braucht nur die Berichte über das Differdinger Unternehmen u. A. zu lesen, um die vergleichsweise geringe Widerstandsfähigkeit solcher monströsen, 30 bis 40 Millionen und mehr kostenden Anlagen gegen Krisenwirkungen würdigen zu lernen.

Die Berichterstatter haben deshalb geglaubt, die Berichte über das Eisenhüttenwesen bis zum Ende der Krisis zurückstellen zu dürfen, und geben heute nur den Berichttheil über das Metallhüttenwesen, in dessen Bereiche die niedergehende Bewegung sich nicht so unheilvoll gestaltet hat.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1900, VII, Nr. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 16, 18; ferner erschienen in Buchform im Knapp'schen Verlage, Halle 1901.

Aus dem Gebiete der **Aufbereitung** ist zunächst eine Veröffentlichung von Kleritj und Biltarz[1]) über einen von ihnen erfundenen Schleuderseparator zu erwähnen. Das zusammengesetzte Erz wird auf die übliche Weise scharf zerkleinert, nach den Korngröfsen classirt und nun jede einzelne dieser Korngruppen in einen Schleuderteller eingeführt, durch welchen das Erz gegen einen cylinderförmig gestalteten dünnen, vertical stehenden, beweglichen Wassermantel geschleudert wird. Hierdurch gelingt eine gute Separation, da die Körner je nach ihrer specifischen Dichte einen verschiedenen Widerstand finden. Die Theorie der Separation durch diesen hydraulischen Schleuderseparator wird von den Erfindern genau erörtert. Derselbe soll sich besonders zur Umarbeitung von sehr grofsen Massen Goldsandes aus den Alluvionen mit verhältnifsmäfsig sehr geringem Aufwande an Betriebskraft eignen.

Unter der Aufschrift „Das elektromagnetische Aufbereitungsprincip" hat Langguth[2]) eine Abhandlung geschrieben, in welcher er die Grundbedingungen für die magnetische Erzscheidung, die rationelle Erzeugung der magnetischen Energie und ihre rationelle Verwendung erörtert.

Ueber Probenehmen von Erzen und den automatischen Probenehmer von Geifsler handelt ein Aufsatz in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung[3]). Es werden zunächst die verschiedenen Arten der Probenahme mit Hand und mit Maschinenkraft besprochen. Die automatischen Probenehmer lassen sich in zwei Gruppen theilen:

Gruppe 1 umfafst alle Apparate, die den von der Zerkleinerungsmaschine direct oder indirect gelieferten Materialstrom theilweise auffangen, während die übrige Menge ungehindert durch den Probenehmer hindurchströmt.

Zur Gruppe 2 gehören alle Maschinen, die auf dem Principe beruhen, den Materialstrom in seiner Gesammtheit, aber mit regelmäfsigen periodischen Unterbrechungen, aufzunehmen.

Es werden verschiedene Probenehmer besprochen, so die Apparate von Constant und Brunton, ferner von Bridgmann. Von deutschen Bestrebungen auf diesem Gebiete des Probenehmens ist der von Geifsler erfundene Apparat hervorzuheben. Derselbe beruht auf dem allein als richtig erkannten Principe der Gruppe 2 und ist im Stande, eine sehr weitgehende Verjüngung zu bewirken. Die nachträgliche Anwendung von Handarbeit ist gänzlich ausgeschlossen.

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 121, 138, 152. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1900, VI, S. 500. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, S. 321, 333.

Der Geifsler'sche Probenehmer wird vom Grusonwerk Magdeburg-Buckau in vier Gröfsen ausgeführt, von denen drei für den Betrieb durch Maschinenkraft und einer für Handbetrieb berechnet ist. Bei der Wichtigkeit, die das Probenehmen für das Probiren hat, ist jede Anregung und jeder Fortschritt auf diesem Gebiete freudig zu begrüfsen.

Einer der Firma H. Kudlicz in Prag patentirten, rauchlosen Feuerung ist folgendes Princip zu Grunde gelegt. Das Brennmaterial destillirt trocken auf einem vorderen Rost, während die Rauchgase auf einem folgenden, mit glühendem Brennstoff bedeckten Rost vollständig verbrannt werden, so dafs die Verbrennungsproducte den Ofen rauchlos verlassen [1]).

Auf dem Gebiete der Winderhitzung ist ein Vorschlag von Bretherton zu erwähnen, welcher auf dem Gebiete des Metallhüttenwesens Beachtung verdient. Stein und Schlacke fliefsen aus dem Hochofen continuirlich in einen Vorherd ab. Während die Schlacke überläuft, wird der Stein von Zeit zu Zeit abgestochen. Ueber diesem Vorherde befindet sich eine rechtwinklige Eisenblechkiste mit vertical durchgehenden Röhren, durch welche der Wind von dem Gebläse vor dem Eintritte in den Windfang gehen mufs. Durch die strahlende Wärme wird derselbe auf 280 bis 360° C. gebracht. Ein Ofen, welcher früher 60 Tonnen Erz und Zuschlag schmolz, setzt 80 bis 95 Tonnen durch, wenn der Wind auf diese Weise vorgewärmt wird [2]).

Herbert Lang unterzieht diesen Vorherd-Winderhitzer einer Kritik, wobei er sich nicht günstig über denselben ausspricht [3]).

Mehr theoretisches Interesse hat eine Arbeit von Hofmann. Dieser bekannte Metallurg hat umfangreiche Untersuchungen gemacht über die Bildungstemperaturen von Eisenoxydulsilicaten und den Einflufs von Metalloxyden auf diese Temperaturen, worüber Friedrich referirt. Wenngleich diese Untersuchungen nicht den seitens des Autors gewünschten Erfolg hatten, insofern Beziehungen einfacher Art zwischen Schlackenzusammensetzung und Bildungstemperatur nicht nachgewiesen werden konnten, so liefern dieselben doch manches Interessante und geben Anregung, auf diesem Gebiete weiter zu arbeiten [4]).

Ueber einen Apparat, welcher dazu dienen soll, feste Substanzen aus dem Rauche und den Gasen der Hoch-, Röst- und Schmelzöfen aufzufangen, berichtet Malvern W. Iles [5]).

Zuletzt ist noch eine Arbeit aus dem Laboratoriumsbetriebe

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 493. — [2]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 15; Eng. and Min. Journ. 68, 698 (1900). — [3]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 163; Eng. and Min. Journ. 69, 493 (1900). — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, S. 584; Transact. of Amer. Inst. of Min. Eng. — [5]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 188; Eng. and Min. Journ. 69, 647 (1900).

von Janda zu erwähnen, welche über die Ermittelung geringer Mengen oder Spuren einiger Metalle handelt[1]).

Metallurgie des Aluminiums.

Auch im verflossenen Jahre hat sich die Aluminiumindustrie günstig fortentwickelt. Hinsichtlich der Fabrikationsmethoden selbst sind wohl keine wesentlichen Verbesserungen und Neuerungen zu verzeichnen, dagegen steht im Vordergrunde des Interesses die Vergröfserung des Absatzgebietes und wird dieses Metall in immer ausgedehnterem Mafse in der Industrie verwendet.

Schon im vorigen Berichtsjahre wurde die Verwendung des Aluminiums zum Goldschmidt'schen Reductions- und Erhitzungsverfahren, zu elektrischen Leitungen und zur Herstellung von Legirungen erwähnt. Jetzt scheinen auch die Schwierigkeiten beim Giefsen und Löthen gehoben zu sein. Es waren auf der Pariser Weltausstellung Gufsstücke ausgestellt, die aus reinem Aluminium ohne Zumengung eines anderen Bestandtheiles hergestellt worden waren. Ebenso können jetzt nach einem Verfahren der Firma W. C. Heräus-Hanau Aluminiumbleche ohne Verwendung eines Löthmittels so vollkommen mit einander verschweifst werden, dafs in dieser Weise hergestellte Röhren fast dieselbe Druckfestigkeit haben wie gleich dimensionirte, nahtlos gezogene Röhren[2]). So scheint jetzt auch der allgemeineren Verwendbarkeit des Aluminiums nichts mehr im Wege zu stehen. — Ueber Magnalium vergl. den vorjährigen Bericht[3]).

Metallurgie des Bleies.

Hervorragende Neuerungen sind im Bleihüttenbetriebe nicht zu verzeichnen, doch fehlt es nicht an Veröffentlichungen auf diesem Gebiete, welche zeigen, dafs stetig an der Verbesserung der bestehenden Methoden und Einrichtungen gearbeitet worden ist.

Malvern W. Iles[4]) behandelte die verschiedenen Methoden beim Bleischmelzen, um Stein und schwere Theilchen von der Schlacke zu trennen. Als bestes Mittel für die Separation hat der Verfasser den Flammofen erkannt. Ungefähr 97 Proc. des Steines

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 283, 303. — [2]) W. Borchers, Die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung, Halle, W. Knapp, S. 67. — [3]) Jahrb. 9, 277 (1899). — [4]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 15; Eng. and Min. Journ. 68, 667, 695 (1899).

werden direct vom Hochofen abgefangen, während der Rest in einen Flammofen abgelassen wird, wo sich der Stein aus der Schlacke absetzen kann. Die Schlacke kann so viel reiner an Gold, Silber und Blei erhalten werden. Für eine Anlage, welche täglich 500 Tonnen verschmilzt, werden drei Flammöfen vorgesehen.

Von demselben Verfasser ist ein Aufsatz über die Schmelz- und Raffinirkosten bei der Bleiverhüttung veröffentlicht worden. Die mitgetheilten Daten beruhen auf Erfahrungen, die auf den bekannten Globe-Smelting-Werken gesammelt worden sind[1]).

Ein Verfahren zur Verarbeitung schwefelhaltiger Bleierze ist von Ferraris angegeben worden. Die sulfidischen Bleierze werden ohne vorhergehende Röstung in einem Gebläseschachtofen niedergeschmolzen. In das im Ofenherde sich ansammelnde Blei wird Preſsluft geblasen, durch welche das metallische Blei in Bleioxyd umgewandelt wird, welches auf die oberhalb des Bleibades befindlichen, geschmolzenen Sulfide unter Bildung von schwefliger Säure und metallischem Blei zerlegend einwirkt[2]).

Vogel[3]) beschreibt die Verarbeitung von Mischerzen auf den Werken der Smelting Corporation zu Ellesmere Port in England. Auf diesen neu eingerichteten groſsen Werken werden die Blei- und Zinksulfide in Wassermantelöfen mit Natriumsulfat und Eisenoxyd verschmolzen, wobei man silberhaltiges Blei erhält, während das Zink in die Schlacke geht. Die dem Schmelzen in den Wassermantelöfen vorangehende Röstung erfolgt auf rotirenden Rösttischen der Godfrey Calciner Comp. In den Wassermantelöfen wird eine Schlacke erhalten, die bis zu 22 Proc. Zink enthält. Dieselbe wird, mit Kohle vermengt, in einen Siemensofen gebracht, dessen Futter aus Dolomit und Theer hergestellt ist. Die Gase, welche das Zinkoxyd mit sich führen, werden durch aufrecht stehende Thürme aus Stahlplatten, die von auſsen mit Wasser gekühlt sind, geleitet und mittelst Ventilatoren durch einen Wasserregen hindurchgepreſst, wobei alles Zinkoxyd sich niederschlägt.

Ein Verfahren, welches sich Edg. Ashcroft und James Swinburne, ebenfalls zur Verarbeitung von Bleizinkerzen, haben patentiren lassen, besteht darin, daſs das gepulverte Erz mit Zinkchlorid gemischt wird und durch dieses Gemenge in einem Gefäſse, ähnlich einem Converter, Chlor eingeblasen wird. Bei schwacher Rothgluth wirkt dann das Chlor auf die Sulfide ein

---

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 263; Eng. and Min. Journ. 70, 185 (1900). — [2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 608; nach „Glückauf" 1899, S. 710. — [3]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 307; Eng. and Min. Journ. 70, 365 (1900).

unter Bildung von Chloriden, während der Schwefel frei wird und aufgefangen werden kann. Die Chloride werden abgegossen und der Elektrolyse unterworfen [1]).

Flath hat die trockene Bleiprobe im eisernen Tiegel einer genauen Untersuchung unterzogen. Als geeignetstes Flufsmittel hat sich eine Mischung von 70 Proc. Soda, 28 Proc. calcinirtem Borax und 2 Proc. Weinstein erwiesen, von welcher 60 g auf 25 g Erz zu nehmen sind. Mit dieser Flufsmischung können sowohl saure, als auch basische Bleierze und Bleirückstände verschmolzen werden. Flath theilt eine Menge vergleichender Analysen nach der trockenen und nassen Probe mit, woraus zu ersehen ist, dafs die trockene Probe recht gute Resultate liefert. Thatsächlich steht sie auch als Handels- und Betriebsanalyse überall im Gebrauche [2]).

Metallurgie des Goldes.

Die Goldproduction der Welt ist im Jahre 1900 bedeutend gesunken gegenüber dem Vorjahre und betrug 256462438 Dollar, während die Goldproduction von 1899 313954468 Dollar betrug. Diese Abnahme wird nur verursacht durch den Krieg zwischen England und Transvaal. Im Jahre 1898 betrug die Production Transvaals 78070761 Dollar, wonach für das Jahr 1899 90000000 und für das Jahr 1900 100000000 Dollar zu erwarten waren. Da brach der Krieg im October 1899 aus und die Production war nur 72961501 Dollar, während im Jahre 1900 anstatt 100000000 nur 6845046 Dollar Gold producirt wurden.

Die Abnahme der Goldproduction ist also nur auf den Stillstand in Transvaal zurückzuführen. Die Vereinigten Staaten, welche im Jahre 1899 den dritten Platz in der Goldproduction einnahmen, sind jetzt auf den ersten Platz gerückt, dann kommt Australien, an dritter Stelle Canada und an vierter Stelle Rufsland. Transvaal ist aus den ersten Reihen der goldproducirenden Länder vollständig ausgeschieden.

Die Vereinigten Staaten producirten 78658755 Dollar gegenüber 70096071 Dollar im Vorjahre.

Was nun die Goldgewinnung selbst anbetrifft, so ist da eine rege Thätigkeit zu verzeichnen. Rastlos wird daran gearbeitet, die bestehenden Goldgewinnungsmethoden zu verbessern, und neue Vorschläge sind gemacht worden, in dem Bestreben, das Gold immer vollkommener aus den Erzen zu extrahiren, so dafs nur noch ganz geringe Mengen dieses edlen Metalles in den Rückständen bleiben.

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 371; Eng. and Min. Journ. 70, 572 (1900). — [2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 312.

Ein neues Goldfeld ist an der Nordwestküste von Alasca in dem Nome-District entdeckt worden, worüber Schrader Mittheilungen macht. Dieser Nome-District ist das südliche Vorgebirge von der breiten Halbinsel, die zwischen dem Kotzebue- und Norton-Sund liegt. Nach Travers [1]) wurde dieses Goldfeld Ende 1898 durch Zufall entdeckt. Da es am Meere liegt, so ist es per Schiff leicht zu erreichen. Auch das Klima soll gesund sein, so dafs die Goldgewinnung dort mit weniger Schwierigkeiten als in Klondike verknüpft ist [2]).

Ueber ein Goldvorkommen in der Santa Fe Mine in Chiapas in Mexico, welches mehr wissenschaftlich von Interesse ist, berichtet Collins. Das Gold kommt dort fein versprengt in einem Kobalt-Nickelkies vor und ist theilweise amalgamirbar, theilweise aber weder durch Quecksilber noch durch Cyankalium zu extrahiren, so dafs es nicht ausgeschlossen erscheint, dafs das Gold in vererztem Zustande zugegen ist [3]).

Ferner wird von Goldfunden zwischen dem Eyre-See und Torrens-See im nördlichen Südaustralien gemeldet. Das Erz enthält Nickel und Tellur, von ersterem ein Fünftel, von letzterem drei Viertel des Gesammtgewichtes. Der Goldgehalt schwankt zwischen 5 und 107 Unzen pro Tonne [4]).

Im Goldbezirke am Atlin-See in Britisch Columbia sind jetzt auch Goldgänge aufgedeckt worden, welche eine aussichtsvolle Goldgewinnung zu versprechen scheinen. Hierüber berichtet Brook [5]).

Eine wichtige Goldquelle sind in den letzten Jahren die Tellurerze geworden. Dieselben kommen sowohl in den wichtigen Goldbezirken von Cripple Creek, als auch Kalgorlie vor. Nach Mittheilungen von Richard [6]) sind die Erze Kalgorlies älter und mehr umgewandelt, und vom Standpunkte des Hüttenmannes die besseren. Sie enthalten wenig Thonerde (2 bis 12 Proc.), sind mit Kalk- und Magnesiacarbonat imprägnirt (5 bis 12 Proc.), und der Kieselsäuregehalt schwankt zwischen 45 und 60 Proc.

Der Dolomitgehalt der australischen Erze hindert die Anwendung der Chloration, da zu viel Chlor verbraucht würde, andererseits aber neutralisirt er die Säure und macht die Erze brauchbar für die jetzt benutzte Cyanidlaugerei.

Die Cripple Creek-Erze enthalten 15 bis 25 Proc. Thonerde,

---

[1]) Eng. and Min. Journ. 69, 105 (1900). — [2]) Nach National Geographical Magazine, Jan. 1900; Eng. and Min. Journ., Febr. 1900, S 198; ferner ibid., März 1900, S. 251. — [3]) Eng. and Min. Journ. 69, 464 (1900). — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, Nr. 11, S. 127. — [5]) Eng. and Min. Journ. 70, 304 (1900). — [6]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 371; nach Transact. Amer. Inst. of Min. Eng. Canada Meet. 1900.

Kalk und Magnesia von Spuren bis auf 4 Proc., und Kieselsäure 55 bis 70 Proc. Diese Erze eignen sich gleich gut zur Cyanidlaugerei und Chloration.

Ueber den Goldbergbau und die Goldaufbereitung am Rondný bei Wlaschim in Böhmen berichtet Götting[1]).

Die Goldgewinnung auf der Stimmer- und Jack-Grube in Transvaal wird im Engineering and Mining Journal ausführlich besprochen. Die Erze werden nach der Pochwerksamalgamation zu gute gemacht. Die Pyrite aus den Abgängen werden der Chloration unterworfen, während die Sande und Schlämme nach dem Siemens u. Halske-Procefs verarbeitet werden[2]).

Ueber den Amalgamationsbetrieb ist auch in diesem Jahre wenig veröffentlicht worden.

Thomas G. Davey bespricht die Extraction des Goldes aus goldhaltigen Pyriten mittelst der Pfannenamalgamation nach vorheriger Röstung in Fortschauflungsöfen mit treppenförmigem Herde[3]).

Eine Veröffentlichung von H. v. Furmann[4]) behandelt die Wirksamkeit von Kupferlegirungen bei der Amalgamation. Bei Anwendung des Muntz'schen Metalles bildet sich ein Goldüberzug, sobald die Platte amalgamirt ist. Das Auftragen von Gold- und Silberamalgam ist überflüssig. Die Muntz-Metallplatten eignen sich besonders für Erze mit Sulfiden und Arseniden. Die auftretenden grünlichen Flecke lassen sich leicht mit verdünnter Schwefelsäure entfernen, während bei gewöhnlichen Kupferplatten dazu Cyankalium benutzt werden mufs. Die Muntz-Platten haben noch den Vortheil, dafs sie billiger sind und weniger Aufmerksamkeit im Betriebe erfordern. Solche Platten stehen auch in Saxon Hill in Neu-Seeland und in Gilpin und Clear Creek Counties in Colorado im Betriebe.

Auch Aluminiumkupferlegirungen sollen sich nach Versuchen von Furmann gut für die Amalgamation eignen.

Ferner macht Tays interessante Mittheilungen über die Plattenamalgamation, namentlich darüber, in welchem Verhältnisse Gold und Silber ausgebracht werden[5]).

Das Chlorobromüren des Goldes nach Grollet wird von Griveau beschrieben. Dieses Verfahren, welches auf der Goldhütte zu Harfleur in Frankreich ausgeführt wird, besteht in der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und Brom auf das Gold in den Erzen. Chlor wirkt schneller als Brom, dagegen ist die

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, Nr. 24, 26. — [2]) Eng. and Min. Journ. 7. April 1900; mitgetheilt durch Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, S. 325. — [3]) Eng. and Min. Journ. 70, 100 (1900). — [4]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 288; Transact. of Amer. Inst. of Min. Eng. Wash. Meet. 1900. — [5]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 104; Transact. of Amer. Inst. of Min. Eng. Wash. Meet. 1900.

Wirkung des letzteren viel intensiver und kann daher auch grob eingesprengtes Gold durch Brom extrahirt werden. Der Procefs ist eigentlich der Hauptsache nach ein Chlorationsprocefs, da durch einen grofsen Ueberschufs an Chlor das Bromgold unter Freiwerden von Brom immer wieder zerlegt wird und man daher nur wenig Brom braucht. Durch die gleichzeitige Einwirkung von Brom und Chlor ist die Extraction des Goldes eine sehr vollkommene. Griveau, welcher dieses Verfahren zu begutachten hatte, hat wiederholte Extractionsversuche in einer rotirenden Tonne nach demselben ausgeführt. Das Ausbringen war ein sehr hohes; den Preis der Agentien berechnet Griveau nach seinen Versuchsergebnissen zu 2,50 Frcs. für die Tonne Erz [1]).

Der Cyanidprocefs hat auch in diesem Jahre an verschiedener Stelle Besprechung gefunden. Unermüdlich wird in den Goldbezirken der Erde an der Vervollkommnung desselben gearbeitet. Die Zahl der nach der Cyankaliummethode arbeitenden Anlagen wächst immer mehr heran.

Es stehen gegenwärtig sowohl der Mac Arthur Forrest-Procefs (Fällung des Goldes aus den Cyanidlaugen durch Zink), als auch der Siemens-Procefs (Fällung des Goldes durch den elektrischen Strom) in Anwendung. Der erstere Procefs ist noch der verbreitetere, doch dürfte das Siemens-Verfahren immer mehr Anwendung finden, zumal die Entgoldung schwacher Cyanidlaugen immer mehr in den Vordergrund des Interesses tritt und gerade der Siemens-Procefs bei solchen Laugen bedeutende Vortheile gegenüber der Zinkfällung hat. Auf der Pariser Weltausstellung konnte Berichterstatter eine Goldextractionsanlage nach der Siemens-Methode in Augenschein nehmen, die von den Firmen Siemens u. Halske A.-G. und Siemens Electrolysis G. m. b. H. zu Berlin im Verein mit der Rand Central Reduction Company Lim. zu Johannesburg in vollständig betriebsfähigem Mafsstabe aufgestellt und auch im Betriebe vorgeführt wurde [2]).

Die Cyanidanlage auf Rose Gold Mining Company bei Victor in Californien wird von Arkins beschrieben. Die Erze werden trocken zerkleinert und ohne vorhergehende Amalgamation mit Cyankalium gelaugt. Die Fällung geschieht durch Zink, welches in Bleiacetat getaucht worden ist. Dadurch, dafs die Anlage direct über dem Schachte gebaut ist, und dadurch, dafs die Handarbeit nach Möglichkeit vermieden wird, kann das an und für sich für den Cyanidprocefs nicht so geeignete Erz ökonomisch verarbeitet werden. Die Kosten für die bergmännische und hüttenmännische Gewinnung belaufen sich auf 2,44 Dollar [3]).

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 567. — [2]) Vergl. Borchers, Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung 1900. — [3]) Eng. and Min. Journ. 69, 46 (1900).

Bosqui beschreibt das Cyanidwerk der Liberty Bell Gold Mining Company in Colorado. Das Erz, welches viel Silber, zum Theil mit Antimon und vielleicht auch Arsen combinirt enthält, wird durch Pochen zerkleinert und dann der Plattenamalgamation unterworfen. Die Cyanidanlage ist terrassenförmig unter der Amalgamationsanlage angebracht und gelangen die Tailings nach Separation der Concentrates durch einen Vertheiler in Gefäſse, wo sich die Sande niedersetzen, während die Schlämme überflieſsen. Aus diesen Gefäſsen werden die Sande durch Thüren im Boden derselben in die unterhalb befindlichen Saugegefäſse geschaufelt, wo sie mit Cyankaliumlauge behandelt werden. Die Kosten für die Cyanirung der Tailings sollen sich auf 0,813 bis 1,574 Dollar pro Tonne belaufen [1]). Ferner macht Magenau [2]) Mittheilungen über die Kosten des Cyanidprocesses in dem Mercur District Utah. Hiernach sollen die Kosten der hüttenmännischen Gewinnung 67 Cent pro Tonne, die der bergmännischen Förderung 1,43 Dollar pro Tonne Erz betragen.

Chartard und Whitehead [3]) haben einen Apparat zur gleichzeitigen Amalgamation und Extraction mit Cyankaliumlauge unter Einwirkung des elektrischen Stromes erfunden, den sie „Aurex Sluice" nennen. Derselbe beruht auf demselben Princip wie auch der Apparat von Pelatan-Clerici und die verschiedener anderer Erfinder. Durch den elektrischen Strom soll die Lösefähigkeit des Cyankaliums bedeutend erhöht werden. Während das grobe Gold direct durch das Quecksilber der Kathode amalgamirt wird, wird das feine Gold von der Lauge gelöst und dann wieder niedergeschlagen.

Die Erfinder haben ihren Apparat so einzurichten gesucht, daſs der Stromverbrauch so gering als möglich ist. Der „Aurex Sluice" besteht aus einem Troge, auf dessen Boden auf Holzstücke gebogene Kupferplatten gelegt sind, deren elektrische Verbindung dadurch erreicht ist, daſs Quecksilber über sie ausgegossen ist. Diese Kupferplatten bilden die Kathoden, während über denselben ebenfalls gebogene Bleiplatten als Anoden aufgehängt sind. Der Trog ist ein wenig geneigt, so daſs die Erztrübe durch die Wirkung der Schwere zwischen Kathode und Anode durchflieſsen kann. Die Anodenplatten sind mit ihrem tieferen Ende zur gegenüberliegenden Kathodenplatte geneigt, so daſs die Strömung am tieferen Theil jeder Platte stärker ist und ein Sichsetzen der schwereren Erztheilchen verhindert wird.

Durch Hintereinanderschaltung von genügend viel Trögen kann die Erztrübe vollständig entgoldet werden. Die Amalgama-

---

[1]) Eng. and Min. Journ. 70, 338 (1900). — [2]) Ibid. 70, 70 (1900). — [3]) Ibid. 69, 138 (1900).

tionsoberfläche soll immer rein bleiben. Die Erfinder haben umfangreiche Versuche mit ihrem Apparate gemacht, aus denen zu ersehen ist, dafs der elektrische Strom die Amalgamation sowie die Lösung des fein vertheilten Goldes durch die Cyankaliumlauge wirklich unterstützt.

Interessant sind ferner die Extractionsversuche, welche Chartard und Whitehead [1]) mit Erzen der Republic Gold Mine im Nordwesten des Staates Washington vorgenommen haben. Diese Erze, welche bisher nach dem Pelatan-Clerici'schen Verfahren verarbeitet wurden, ergaben nur geringe Ausbeuten und wurden daher den Genannten zur Untersuchung übergeben. Es erwies sich, dafs eine vollständigere Extraction erst gelang, wenn die Erze vorher calcinirt oder mit Schwefelsäure behandelt wurden. Das Gold ist sehr fein vertheilt in den Erzen zugegen und scheint so von wasserhaltigem Aluminiumoxyd und Eisenoxyd umhüllt zu sein, dafs es nicht aufgelöst werden kann. Durch das Calciniren werden letztere Substanzen dagegen so porös, dafs die Lauge sie durchdringen kann, ebenso wird durch die Schwefelsäure die das Gold umhüllende Substanz aufgelöst und die Extraction durch Cyankalium ermöglicht.

Henry R. Cassel berichtet über den Rieckenprocefs, welcher ebenfalls die gleichzeitige Extraction des Goldes durch Quecksilber und Cyankalium unter Benutzung des elektrischen Stromes bezweckt. Der Apparat ist ein Kasten mit Rührvorrichtung, die Seitenwände und der Boden sind mit amalgamirten Kupferplatten versehen, die als negative Elektroden eines Stromkreises dienen. Die positiven Elektroden sind fest [2]).

Die Gewinnung des Goldes mit Hülfe von Baggermaschinen scheint immer mehr Verbreitung zu finden. Eine ausführliche Abhandlung von Morgan [3]) bespricht das Goldbaggern in Neu-Seeland, desgleichen verbreitet sich Powell [4]) über den Goldbaggerbetrieb am Flusse Snake in Idaho. Beide Arbeiten enthalten interessante Details und Daten und zeigen, dafs dieser Zweig der Goldgewinnung immer mehr an Bedeutung gewinnt.

Schliefslich sind noch folgende Arbeiten aus dem Laboratorium zu erwähnen:

Whitehead [5]) berichtet über die in amerikanischen Münzen übliche Art der Herstellung reinen Goldes und Silbers. Bei der Wichtigkeit, welche die Reinheit der Edelmetalle bei den trockenen Proben in der Probirkunde hat, wird man diesen Mittheilungen volle Beachtung schenken müssen.

---

[1]) Eng. and Min. Journ. 69, 497 (1900). — [2]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 387; Eng. and Min. Journ. 70, 664 (1900). — [3]) Eng. and Min. Journ. 70, 128, 161, 190 (1900). — [4]) Ibid. 70, 395 (1900). — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, S. 173; Eng. and Min. Journ. 68, 785 (1899).

Ueber den Nachweis kleiner Mengen von Gold in Erzen handelt eine Arbeit von Döring[1]). Derselbe geht aus von dem Oly'schen[2]) Verfahren der qualitativen Goldbestimmung, welches in zweierlei Weise ausgeführt werden kann. Entweder man behandelt das Erz mit Jodtinctur und tränkt mit dieser Lauge einen Streifen schwedischen Filtrirpapiers, trocknet und verascht ihn. Bei Gegenwart von Gold erhält man eine rosa bis purpurn gefärbte Asche. Oder man laugt das Erz mit Bromwasser aus und fällt das Gold durch Zinnchlorür als Goldpurpur. Dieses interessante Verfahren hat Döring aufs Sorgfältigste untersucht und gezeigt, wie weit dasselbe anwendbar ist. Hierdurch ist der Oly'sche Goldnachweis, welcher noch einige Unklarheiten in sich barg, eigentlich erst für eine praktische Anwendung zugänglich geworden. Dann aber ist das Oly'sche Verfahren darin auch wesentlich umgeändert worden, dafs zur Extraction ein Bromäthergemisch angewendet wird, welches besonders schnell und vollkommen die Auflösung des Goldes bewirkt. So kann man nach diesem Döring'schen Verfahren noch Gold in Erzen nachweisen, wenn dieselben nur 0,5 g pro Tonne enthalten.

Metallurgie des Kupfers.

Die Production hat keine grofse Zunahme erfahren. Es herrschte noch immer grofse Nachfrage nach Kupfer und stand der Consum nicht im Einklange mit der Production. In Folge dessen waren auch die Preise hoch.

Hinsichtlich der Kupferverhüttung ist zunächst eine Abhandlung von James Douglas[3]) zu erwähnen, in welcher das Kupfervorkommen der Copper-Queen Grube in Arizona, sowie die hüttenmännische Verarbeitung der Kupfererze daselbst besprochen wird. Man schmilzt im Wassermantelofen auf Stein und verbläst denselben dann im Converter. Der Stein wird nicht erst abgestochen und umgeschmolzen, sondern von den Steinsammeltöpfen direct in den Converter geleitet. An der Hand von Analysen zeigt der Verfasser die Veränderung im Converter. Man verbläst erst 15 bis 30 Minuten auf einen Stein von 55,48 Proc. Kupfer, giefst Schlacke ab und erhält Weifsmetall, setzt noch einmal Stein nach, bläst wieder 25 Minuten, beseitigt Schlacke und Schaum und verbläst das Weifsmetall auf Kupfer. Die Charge wird in 1 bis $1^1/_2$ Stunden zu Kupfer verblasen.

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, Nr. 5, 7 u. 9. — [2]) Eng. and Min. Journ. 67, 419 (1899). — [3]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 51; Transact. of Amer. Inst. of Min. Engin. New York Meeting.

Chanhall und Bulmer haben Versuche angestellt, chilenische Kupferoxychloriderze durch Schwefelsäurelaugerei zu verarbeiten. Die Auslaugung ging gut von statten, es zeigte sich aber, dafs der Procefs für die Gegenden, wo er ausgeführt werden sollte, zu theuer war[1]).

Im Engineering and Mining Journal wird die Anlage in Papenburg beschrieben, wo Kupfer nach dem Verfahren von Hoepfner auf nassem Wege gewonnen werden soll. Dasselbe besteht bekanntlich in Auslaugung mit Kupferchloridlösung. Die erhaltenen Laugen werden gereinigt und nach Abscheidung des Silbers in Gefäfsen mit Kohlenanoden und Kupferkathoden elektrolysirt. Das frei werdende Chlor dient zur Regenerirung neuer Extractionslauge. Es wird angegeben, dafs nach vierstündiger Behandlung 91 Proc. Kupfer aus Riotintokiesen (mit 3,7 Proc. Cu) ausgezogen wurden, wobei nur 3 Proc. des Eisengehaltes in Lösung geht[2]).

Ueber den elektrolytischen Extractionsprocefs von Hans A. Frasch zur Gewinnung von Kupfer und Nickel aus Kupfernickelstein berichtet Joseph Struthers[3]). Derselbe hat den Betrieb auf Veranlassung der Nickel Copper Comp. Ontario in Hamilton (Ontario) vorführen sehen. Diese Gesellschaft hat ihr Verhältnifs mit der Hoepfner Refining Comp. gelöst, da sich mit dem Verfahren der letzteren der Nickelraffinationsprocefs nicht ökonomisch durchführen liefs. Der Procefs von Frasch besteht der Hauptsache nach in der Elektrolyse einer Kochsalzlösung in der Weise, dafs sich an der Kathode Aetznatron bildet, während das an der Anode frei werdende Chlor direct auf den Kupfernickelstein im Anodenraume einwirkt, wodurch eine Umwandlung der Schwefelmetalle des Steines in Chloride erzielt wird. Die Kosten der Extraction sollen durch die Gewinnung des Aetznatrons gedeckt werden. Aus der Lösung der Chloride können die Metalle entweder elektrolytisch oder auf chemischem Wege gewonnen werden, oder man kann auch, nachdem man die Hälfte des Kupfers elektrolytisch ausgeschieden hat, die Lösung zur Extraction des Kupfernickelsteines benutzen, wie beim Hoepfner'schen Verfahren. Es bleibt abzuwarten, ob der Betrieb die Erwartungen erfüllen wird.

Edward Keller[4]) bringt einen Bericht über die elektrolytische Kupferraffination. In den Vereinigten Staaten wendet man das „Multipel-" und das „Serie"-System an. Das erstere beruht auf Parallelschaltung der Elektroden. Die angewendeten

---

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 279; Eng. and Min. Journ. 70, 243 (1900). — [2]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 280; Eng. and Min. Journ. 70, 246 (1900). — [3]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 307; Eng. and Min. Journ. 70, 272 (1900). — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, S. 15; Min. Ind. 1899, S. 344.

Anodenplatten sind Gufsplatten von 2 Fufs Breite, 3 Fufs Länge und 1 bis $1^1/_2$ Zoll Dicke.

Das Serie-System ist zur Zeit auf das Verfahren von Hayden beschränkt, bei welchem die in das Bad eingesetzten Kupferplatten auf der einen Seite Anoden, auf der anderen Kathoden sind. Die Anoden werden durch Walzen von gegossenen Kupferplatten zu $^1/_4$ Zoll dicken Blechen hergestellt. Von den beiden gröfsten elektrolytischen Kupferraffiniranstalten der Vereinigten Staaten wendet die Anaconda Mining Company zu Anaconda das Multipelsystem, die Baltimore Copper Smelting and Rolling Comp. zu Baltimore das Hayden-System an. Jede Anstalt hat eine jährliche Production von 60000000 bis 70000000 amerikanischen Pfund Elektrolytkupfer.

Auch das Pyritschmelzen findet wieder an verschiedenen Stellen Besprechung und scheint für gewisse Gegenden immer mehr an Bedeutung zu gewinnen.

Franklin R. Carpenter verbreitet sich über das Pyritschmelzen in den Black Hills. Die silberhaltigen Dürrerze wurden früher mit Eisenpyriten, welche kein Silber und Gold enthielten, verschmolzen. An Stelle dieser tauben Pyrite wurden später goldhaltige Concentrates, dann Schwefelkupfer verwendet. Die Schlacken müssen specifisch sehr leicht sein und langsam erkalten (hochsilicirte Schlacken), damit die geringe Steinmenge sich absetzen kann. Der kupferarme Stein wird an Bleihütten verkauft, der kupferreiche wird nach der Bodenkupfermethode raffinirt, wobei ein hochhaltiger Stein entsteht, der fast all sein Gold und Silber verloren hat und auf Blasenkupfer verarbeitet und als solches verkauft werden kann [1]).

Ueber Pyritschmelzen mit heifsem Wind schreibt Bretherton. Während das Pyritschmelzen mit kaltem Wind gegenüber dem Bleiprocefs keine grofsen Vortheile bietet, werden bei Anwendung heifsen Windes die Kosten auf ein Drittel bis die Hälfte herabgedrückt [2]).

Metallurgie des Nickels.

Die Nachfrage nach Nickel war eine rege und waren die Preise in Folge dessen recht hoch.

Was nun die Nickelgewinnung selbst anbetrifft, so ist zunächst eine zusammenfassende Arbeit von Donath und Margosches zu erwähnen, in welcher ein kurzer Ueberblick über die wichtigsten

[1]) Chem.-Ztg. 1900, S. 371; Transact. Amer. Inst. of Min. Eng. Canada Meeting 1900. — [2]) Eng. and Min. Journ. 70, 761 (1900).

Neuerungen auf dem Gebiete der Metallurgie des Nickels gegeben wird [1]).

Der Mond-Procefs der Nickelextraction scheint aus seinem Versuchsstadium herauszutreten. Nach einer Mittheilung des Engineering and Mining Journal [2]) wird bei Clydock in der Nähe von Swansea in Südwales eine grofse Anlage nach dem Mond-Verfahren errichtet, welche 1000 bis 1500 Tonnen Nickel und 4000 bis 6000 Tonnen Kupfersulfat im Jahre liefern soll.

Mond [3]) selbst hat eine ausführlichere Schilderung der Versuchsanlage in Smithwick bei Birmingham veröffentlicht. Sein Verfahren soll sich mit besonderem Vortheil auf Erze mit 2 bis 6 Proc. Nickel anwenden lassen, welche aufserdem 2 bis 6 Proc. Kupfer und Eisen enthalten. Sie werden zuerst stark abgeröstet und dann auf einen Stein mit 15 bis 20 Proc. Nickel, ebenso viel Kupfer und etwas Eisen verschmolzen, welcher durch Bessemern angereichert wird. Ein so von der Sudbury Company (Canada) aus Erzen mit 4 Proc. Nickel und 4 Proc. Kupfer gewonnener Stein enthält 31,37 Proc. Nickel, 48,62 Proc. Kupfer und 0,70 Proc. Eisen. Er wird gemahlen, geröstet und besteht dann, nachdem man ihn mit Wasser ausgelaugt hat, nur noch aus Kupferoxyd und Nickeloxyd; durch Auslaugen mit verdünnter Schwefelsäure werden ihm zwei Fünftel seines Kupfergehaltes, sowie 1 bis 2 Proc. Nickel entzogen. Das gelöste Kupfer wird auf Kupfervitriol verarbeitet, während der Rückstand, welcher 45 bis 60 Proc. Nickel enthält, in getrocknetem Zustande durch Wassergas reducirt und dann der Einwirkung von Kohlenoxydgas ausgesetzt wird.

Zwei Drittel des Nickelgehaltes lassen sich ohne Weiteres ausziehen, dann verlangsamt sich der Extractionsprocefs so stark, dafs es räthlich erscheint, den Rückstand von Neuem zu rösten, ihn dann wieder mit verdünnter Schwefelsäure zu digeriren und schliefslich nach abermaliger Reduction durch Wassergas wiederum mit Kohlenoxyd zu behandeln.

Die Behandlung mit Kohlenoxyd erfolgt im Verflüchtiger bei einer Temperatur, die 100° nicht übersteigen darf. Von hier gelangt der Rückstand wieder zur reducirenden Behandlung in den Reductor und wird dann während 8 bis 14 Tage abwechselnd im Verflüchtiger und Reductor behandelt. Das im Verflüchtiger gebildete Nickelcarbonyl gelangt in den auf 180° erhitzten Dissotiator, in welchem sich das Nickel auf eiserne Platten oder auf granulirtes Handelsnickel ablagert.

Die vorhin erwähnte Kupfersulfatlösung wird von dem nickel-

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, S. 287 u. 334. — [2]) Eng. and Min. Journ. 1901, S. 21. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, S. 346 nach Revue générale de Chimie pure et appliquée, Tome II, No. 4.

haltigen Rückstand abfiltrirt und in Krystallisirgefäſse gehoben. Die Mutterlauge dient wieder zur Extraction.

Ferner wird von einem neuen Nickelgewinnungsproceſs einer französischen metallurgischen Gesellschaft berichtet. Nach demselben wird der Nickelstein im Manhès-Converter verblasen, wobei alles Eisen entfernt und ein Rohnickel mit nur noch 3 Proc. Schwefel erhalten wird. Dieses Product wird im Flammofen mit besonderen entschwefelnden Reagentien weiter verarbeitet, wobei reines Nickel als Endproduct erhalten wird [1]).

Der elektrolytische Extractionsproceſs von Frasch ist schon im Capitel unter Kupfer behandelt worden.

Metallurgie des Platins.

Die Bedingungen für die Production haben sich nicht wesentlich geändert, dasselbe gilt für die hüttenmännische Gewinnung dieses Metalles. Es wurden ca. 16500 Unzen producirt, wovon Ruſsland allein 90 Proc. lieferte. Die einzige gröſsere Production auſser der Ruſslands ist in Columbia in Südamerika.

Metallurgie des Quecksilbers.

Auf dem Gebiete der Quecksilberverhüttung sind keine wesentlichen Neuerungen zu verzeichnen.

Die Quecksilbergewinnung in Californien ist von Symington beschrieben worden, worüber Kroupa [2]) referirt. In Californien ist man zur Erfahrung gelangt, daſs es am vortheilhaftesten sei, alle Erze im Schüttröstofen zu verarbeiten. Gröbere Erze, welche sich sonst für dieses Ofensystem nicht eignen, sollen vorher auf das erforderliche Korn zerkleinert werden. Die Einrichtung des Ofens und des Condensators in Oat Hill wird an der Hand von Skizzen erläutert. Der Ofen gehört zu den Schüttröstöfen des Systems Hüttner und Scott. Der Fassungsraum beträgt 40 Tonnen. In 24 Stunden werden 50 Tonnen Erz durchgesetzt.

Metallurgie des Silbers.

Auch aus dem Silberhüttenbetriebe ist wenig Neues zu berichten.

Die Modification des Patioprocesses, welche unter dem Namen Kröhnke-Proceſs allgemein bekannt ist und in Südamerika und

---

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 296; Eng. and Min. Journ. 70, 306 (1900). — [2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 93 nach Min. Ind., Vol. VIII.

Mexico für Silbererze in Anwendung steht, ist jetzt von Kröhnke selbst in einer Abhandlung, die in Buchform erschienen ist, ausführlich beschrieben worden. Diese kleine Schrift enthält, sowohl was die chemischen Grundlagen als auch die Führung und Leitung des praktischen Betriebes anbetrifft, manches Interessante und Beachtenswerthe und es ist nur zu bedauern, dafs der Verfasser nicht in der Lage war, sie früher zu veröffentlichen [1]).

Malvern W. Iles veröffentlicht eine Arbeit über die Kosten der Verschmelzung von Silberbleierzen und erörtert die hauptsächlichsten Punkte zur Erzielung niedriger Schmelzkosten [2]).

Ferner sind einige Veröffentlichungen aus dem Laboratoriumsbetrieb zu erwähnen.

Nissenson verbreitet sich über die Silberbestimmung in den australischen Brokenhillerzen. Er hat vergleichende Versuche mit der Ansiedeprobe und der sog. Eisentiegelprobe ausgeführt. Nach der letzteren Probe wird das Erz nach der bekannten belgischen Bleiprobe verschmolzen und der Bleiregulus abgetrieben. Nissenson fand nun, dafs man nach dieser Probe schärfere und genauere Resultate erhielt als nach der Ansiedeprobe, weil bei der letzteren durch das Probirblei Verunreinigungen ins Silberkorn hineingebracht würden [3]).

Randolph van Liew hat umfangreiche Versuche zur Ermittelung der Verluste bei der Bestimmung des Silbers und Goldes in Kupferbarren ausgeführt und eine Methode ausgearbeitet, bei welcher dieselben nach Möglichkeit vermieden werden. Die Bestimmung geschieht auf vereinigtem trockenen und nassen Wege, wobei bei den einzelnen Operationen besondere Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden.

Godshall verbreitet sich ebenfalls über das Probiren kupferhaltiger Materialien auf Silber und Gold. Er arbeitet auch nach der vereinigten trockenen und nassen Probe, seine Methode läfst sich aber schneller ausführen als die von van Liew [4]).

Metallurgie des Zinks.

Die Zinkproduction zeigt eine bedeutende Abnahme. Es wurden 470790 Tonnen producirt gegenüber 482485 Tonnen im Jahre 1899 [5]).

---

[1]) Methode zur Entsilberung von Erzen, betrieben seit dem Jahre 1863 in Chile und Bolivia, später auch eingeführt in Peru und Mexico von B. Kröhnke. — [2]) Chem.-Ztg., Rep., 1900, S. 116; Eng. and Min. Journ. 69, 259 (1900). — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, S. 572. — [4]) Ibid. 1900, S. 455; Transact. of the Amer. Inst. of Min. Engin. Washington Meet. Febr. 1900. — [5]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, S. 138.

Hinsichtlich der Metallurgie des Zinks ist zunächst eine Abhandlung von Heyn[1]) zu erwähnen, welche mehr theoretisches Interesse hat. Es wird gezeigt, daſs die Entbleiung des Rohzinks bei der Raffination zurückzuführen ist auf die Gesetze, welche über die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten bestehen.

Eugen Trost hat Untersuchungen über den Einfluſs des Entschwefelungsgrades von Zinkblenden auf das Zinkausbringen gemacht. Die veröffentlichten Versuche zeigen, daſs der Zinkgehalt der Rückstände von der Destillation recht bedeutend ist, daſs aber der Verlust in einer eisenreichen unvollkommen abgerösteten Blende in Folge der Reaction von Eisen auf Schwefelzink geringer ist als derjenige einer bleiischen, eisenarmen, unvollkommen gerösteten Blende[3]).

Ueber den Sadtler-Proceſs bringt das Engineering and Mining Journal eine Abhandlung. Hiernach werden Erze, welche auſser Zink noch andere werthvolle Substanzen, wie Gold, Silber, Blei etc., enthalten, welche aber einerseits des Zinkgehaltes wegen nicht im Schachtofen verschmolzen werden können, andererseits zu viel Eisen enthalten, um sie in gewöhnlichen Muffeln der Destillation zu unterwerfen, in mit basischem Material ausgekleideten Muffeln destillirt. Man gewinnt so das Zink ziemlich vollständig, während der Rückstand weiter verhüttet werden kann[3]).

Endlich ist noch eine Arbeit von Rontschewsky zu erwähnen, die theoretisch und praktisch von Interesse ist. Dieselbe handelt über die elektrolytische Zinkgewinnung unter Anwendung unlöslicher Anoden, verbunden mit gleichzeitiger Verwendung des Anodenmaterials. Diese geschilderten Versuche zeigen, daſs die Elektrolyse von Zinksulfatlösungen bei Gegenwart geringerer und auch gröſserer Mengen von Chloraten unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaſsregeln sich gut so führen läſst, daſs das Anodenmaterial zu einem praktisch verwerthbaren Product verarbeitet wird, während an der Kathode ein dichtes, reines Zink erhalten werden kann[4]).

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, S. 559. — [2]) Ibid. 1900, S. 624 nach Revue universelle des Mines etc — [3]) Eng. and Min. Journ. 70, 368 (1900). — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1900, VII, S. 21 u. 29.

Brenn- und Explosivstoffe; anorganisch-chemische Technik.

Von

C. Haeufsermann.

Literatur. Unter den im Laufe des Berichtsjahres erschienenen Werken technologischen Inhalts ist in erster Linie der für die Weltausstellung in Paris bestimmte Führer durch die Sammelausstellung der Deutschen Chemischen Industrie zu nennen [1]), dessen allgemeiner, die Gesammtentwickelung und den gegenwärtigen Zustand der einzelnen Zweige dieser Industrie umfassende Theil von Otto N. Witt bearbeitet worden ist [2]).

In dem der Industrie der Salze, Säuren und Alkalien sowie der künstlichen Düngstoffe gewidmeten Capitel werden der Reihe nach die Grundlagen der Fabrikation der Schwefelsäure, der Kalisalze, der Soda, des Chlorkalks, der flüssigen schwefligen Säure, der Chromate etc. besprochen und aufserdem statistische Nachweise über die Ein- und Ausfuhr der betreffenden Rohstoffe und Fabrikate gegeben. Werthvolle Mittheilungen über die Productionsverhältnisse der wichtigsten Chemikalien im Deutschen Reiche enthält auch die zweite Ausgabe von H. Wichelhaus, Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit [3]), in welche noch die für 1899 ermittelten Daten aufgenommen sind.

Von sonstigen literarischen Erscheinungen, welche für weitere, chemisch-technische Kreise Interesse besitzen, sind noch die von G. Lunge herausgegebenen Chemisch-technischen Unter-

---

[1]) Gedruckt bei H. Feyl u. Co., Berlin SW. — [2]) Besondere Beachtung beansprucht der in Nr. 2 des 24. Jahrganges der „Chemischen Industrie" beginnende Bericht desselben Autors über: Die Chemie auf der Weltausstellung zu Paris 1900. — [3]) Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

suchungsmethoden[1]), sowie desselben Autors Taschenbuch für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabrikation[2]) zu erwähnen.

Brennstoffe.

Calorimetrie. Nachdem vom Verein Deutscher Ingenieure im Einvernehmen mit dem internationalen Verbande der Dampfkesselüberwachungsvereine und dem Verein Deutscher Maschinenbauanstalten Normen für Leistungsversuche an Dampfkesseln aufgestellt worden sind, nach welchen der Heizwerth von Brennstoffen fortan nur noch auf calorimetrischem Wege zu bestimmen ist, gewinnen die hierfür benutzten Verfahren eine erhöhte Bedeutung für die Praxis. Aus diesem Grunde verdienen neben den diesbezüglichen Veröffentlichungen H. Bunte's[3]) namentlich die Abhandlungen von H. Langbein[4]): „Ueber die chemische und calorimetrische Untersuchung von Brennstoffen", besondere Beachtung[5]), zumal da denselben umfangreiche Tabellen von Kohlenanalysen beigeschlossen sind. Auch die Mittheilungen von Berthelot und Delépine[6]) über ein zur Bestimmung der Verbrennungswärme sehr flüchtiger Stoffe geeignetes Verfahren, sowie die Angaben von Magnanini und Zunino[7]) über ein technisches Calorimeter sind erwähnenswerth und aufserdem mag auf die Versuche von H. Thiele[8]) zur Ermittelung der Geschwindigkeit des Verbrennungsvorganges in der calorimetrischen Bombe hingewiesen sein.

Pyrometrie. Die verschiedenartigen Hülfsmittel, welche zur Ermittelung hoher Temperaturen benutzt werden, sind von H. Le Chatelier und O. Boudouard in einem selbständigen, durch kritische Behandlung ausgezeichneten Werke: Mesure des températures élevées[9]), geschildert worden, und es ist hierzu nur noch nachzutragen, dafs jüngst W. Hempel[10]) eine neue pyrometrische Methode ausgearbeitet hat, welche im Grundprincip photometrisch verfährt und durch Messung der verschiedenen Längen des Spec-

---

[1]) Julius Springer, Berlin. — [2]) Dritte Auflage, Julius Springer, Berlin. Siehe auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1283. — [3]) Die Gesichtspunkte, welche für die Aufstellung dieser Normen mafsgebend gewesen sind, hat Bunte in einer im Verlage von R. Oldenbourg-München erschienenen Schrift „Zur Beurtheilung der Brennstoffe und der Leistung von Dampfkesseln vom chemischen Standpunkte aus" ausführlich dargelegt. S. auch Zeitschr. d. Vereins Deutscher. Ingen. 1900, S. 669; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 690. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1227, 1259. — [5]) S. auch Kroeker, Zur calorimetrischen Heizwerthbestimmung; Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 111. — [6]) Chem. Centralbl. 1900, I, S. 1058. — [7]) Ibid. 1900, I, S. 1249. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 607. — [9]) G. Carré et C. Naud, Paris, 1900. S. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 794. — [10]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 75.

trums bei verschiedenen Temperaturen letztere in ziemlich genauer Weise zu bestimmen gestattet [1]).

Steinkohlen. Die interessante Frage, bis zu welchem Zeitpunkte die Kohlenvorräthe Europas ausreichen, ist auch im verflossenen Jahre von mehreren Seiten ventilirt worden. Nach der Ansicht von F. Frech [2]), welche sich auf die Schätzung des relativen Reichthums der wichtigeren europäischen Kohlenreviere gründet, werden die ärmsten Kohlenfelder (Centralfrankreich, Königreich und Provinz Sachsen, Nordengland) schon in ca. 150 Jahren, die reichsten (Pfälzer-, Ruhr- und oberschlesisches Revier) dagegen erst in ca. 900 Jahren erschöpft sein. Auch Cl. Winkler [3]), welcher sich über die muthmafsliche Zeitdauer nicht bestimmt ausspricht, hält die Befürchtung einer baldigen Erschöpfung der Kohlenlager Europas wie der übrigen Länder für durchaus unbegründet. Dafs sich ein Kohlenmangel in Deutschland zuletzt fühlbar machen wird, betont auch Lozé [4]), welcher im Uebrigen nur auf die englischen Verhältnisse näher eingeht.

Ueber die Eigenschaften und die Zusammensetzung von Kohlen einzelner Fundorte liegen Berichte von E. Ernst [5]), F. Kleye [6]), A. C. Lane [7]) vor, welche jedoch ebenso wenig Anspruch auf das Interesse weiterer Kreise machen, als die auf Methoden zur Untersuchung von Kohlen und Grubenwettern bezüglichen Veröffentlichungen von Noyes, Hillebrand und Dudley [8]), von Meade und Attix [9]), sowie von O. Brunck [10]). In Bezug auf Fortschritte in der Koksbereitung mufs auf die Abhandlungen von L. Rürup [11]) und von E. Brunck [12]) verwiesen werden.

Braunkohlen. Ueber den niederrheinischen Braunkohlenbergbau liegt ein Bericht von C. Schott [13]) vor, welchem zu entnehmen ist, dafs die Förderung von roher Braunkohle in dem Brühl-Unkeler Bergrevier (Kölner Bucht) im Jahre 1899 gegen

[1]) S. auch Wassner, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 155. — [2]) Ueber Ergiebigkeit und voraussichtliche Erschöpfung der Steinkohlenlager. Stuttgart, 1901. E. Schweizerbarth'sche Verlagshandlung. Zu dem Schlufs, dafs die westfälischen und oberschlesischen Becken auf Jahrhunderte hinaus Kohlen liefern, gelangt auch E. Holzapfel: Verhandl. d. Ges. Deutscher Naturforscher und Aerzte, 1900, Bd. I, S. 115. — [3]) Wann endet das Zeitalter der Verbrennung? Vortrag, gehalten beim Allgemeinen Bergmannstag in Teplitz am 5. Sept. 1899. Freiberg i. S., 1900. Graz u. Gerlach. — [4]) Glückauf 1900, S. 613. — [5]) Ueber die Kohlen- und Eisenlagerstätten des centralen europäischen Russlands. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1900, S. 595. — [6]) Steinkohlen der Insel Sachalin. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 573. — [7]) Kohlenbecken von Michigan. Eng. and Min. Journ. 70, 12. — [8]) Chem. Centralbl. 1900, I, S. 371. — [9]) Ibid. 1900, I, S. 372. — [10]) Die chemische Untersuchung der Grubenwetter. Kurzgefafste Anleitung zur Ausführung von Wetteranalysen nach einfachen Methoden. Freiberg. i. S., 1900, Graz u. Gerlach. — [11]) Chem.-Ztg. 1900, S. 538. — [12]) Stahl u. Eisen 20, 685. — [13]) Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingen. 1900, S. 1185; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 565.

vier Millionen Tonnen betragen hat und dafs Braunkohlengeneratorgas, von dem ca. 3 cbm für eine Pferdekraftstunde erforderlich sind, eine steigende Verwendung zum Motorenbetrieb findet.

Mit der Untersuchung des nach dem Verfahren v. Boyen's aus dem Braunkohlentheer gewonnenen Bitumens[1]) hat sich C. Hell[2]) beschäftigt und daraus neben einem noch nicht weiter studirten Kohlenwasserstoff eine wohl charakterisirte Säure von der Formel $C_{29}H_{58}O_2$ isolirt, welche sowohl von der Lignocerinsäure des Buchholztheers als auch von der Cerotinsäure und der Myricinsäure des Wachses verschieden ist.

Torf. In einer umfangreichen, durch Zeichnungen erläuterten Abhandlung bespricht Marschilk[3]) die verschiedenen Arten und die Gewinnungsweisen des Torfes sowie die Verwendung desselben als Brennmaterial, als Desinfections-, als Dünge- und als Wärmeisolirmittel in Gestalt von Torfmull, von Torfwatte und als Fasermaterial für Gespinnste, Gewebe und Papier, ohne dabei viel Neues mitzutheilen.

Holz. Von hervorragender Bedeutung für die Technologie der Cellulose ist die jetzt in französischer Uebersetzung erschienene Monographie dieses Kohlehydrats von Cross und Bevan[4]), in welcher die Chemie der Cellulose erschöpfend und dem neuesten Standpunkte entsprechend behandelt wird, so dafs auch der Praktiker das Werk mit grofsem Nutzen lesen wird.

Bei der wachsenden Bedeutung der Sulfitcelluloseindustrie[5]) gewinnt auch das Studium der bei der Behandlung des Holzes mit Calciumbisulfitlösung abfallenden Laugen erhöhtes Interesse. Insbesondere ist die Frage, in welcher Form die Hauptmenge des „Schwefels" in diesen Laugen vorhanden ist, von Wichtigkeit für die praktische Ausgestaltung der Verfahren, welche die Unschädlichmachung der Ablaugen bezwecken. Von diesem Gesichtspunkte aus verdient der neuerdings von P. Seidel[6]) erbrachte Nachweis, dafs als wichtigster Bestandtheil dieser Laugen

---

[1]) Dieses Jahrb. 9, 293 (1899). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 556. — [3]) Techn. Blätter 1899, Heft 4, S. 149. — [4]) La Cellulose. Étude de la cellulose au point de vue chimique et de ses rapports avec l'histoire naturelle et les usages industrielles. Masson & Cie. Paris 1900. Von sonstigen, seit der Ausgabe dieses Werkes erschienenen Mittheilungen über Cellulose und Abkömmlinge derselben sind noch zu nennen: Bestimmung der Cellulose: Lebbin, Beck, Chem. Centralbl. 1900, II, S. 290. Councler, Chem.-Ztg. 1900, S. 368. Ueber Oxycellulose: Nastukoff, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2237. L. Vignon, Chem.-Ztg. 1900, S. 509, 932, 999. Herstellung von Celluloselösungen: D. R.-P. 113 208 vom 15. Juli 1899. Franz. Pat. 292 988 vom 2. Octbr. 1899; 290 405 vom 29. Juni 1899. Celluloseester: D. R.-P. 112 817 vom 26. August 1898. Viscose: Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 499, 545. — [5]) Ueber den gegenwärtigen Umfang und die Statistik der Holzstoffindustrie in den Nordländern s. Die Chemische Industrie 1900, S. 461. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 597, 951, 1307.

das Calciumsalz einer Ligninsulfosäure anzusehen ist, die volle Beachtung des Cellulosetechnikers.

Weiterhin ist in Bezug auf die chemische Verarbeitung des Holzes zu berichten, dafs A. Classen[1]) in dem Imprägniren der Holzfaser in Form von Sägespähnen mit mäfsig starker Schwefelsäure, Pressen der so erhaltenen Mischung und darauf folgendem kurzem Kochen der Masse im offenen Gefäfse ein Verfahren gefunden zu haben glaubt, welches eine vortheilhaftere Ueberführung der Cellulose in Dextrose ermöglicht, als das seither erforderliche lang andauernde Erhitzen der Holzfaser im geschlossenen Gefäfse mit sehr verdünnter Säure[2]).

Das moderne Holzdestillationsverfahren ist in eingehender, zum Theil durch instructive Zeichnungen erläuterter Weise von F. A. Bühler[3]), sowie von H. Fischer[4]) geschildert worden, während G. Arth[5]) Mittheilungen über einen von ihm beobachteten Fall der verhältnifsmäfsig schnellen Umwandlung von Holz in eine kohlenähnliche Substanz unter dem gleichzeitigen Einflusse der Feuchtigkeit, des Druckes und der durch Reibung entstandenen Wärme macht[6]).

Feuerungstechnik. Die Kohlenstaubfeuerung, über welche bereits in früheren Jahrgängen wiederholt berichtet worden ist, hat bislang zum Betrieb von Dampfkesseln nur ganz vereinzelt Eingang gefunden und es steht auch nicht zu erwarten, dafs sie die Flach- oder Schrägrostfeuerung verdrängen wird. Dagegen führt sie sich da und dort in Betrieben ein, in welchen man bei hohen Temperaturen arbeitet. Ganz besonders scheint sie sich zum Heizen von rotirenden, schwach geneigten Cylinderöfen zu eignen, wie solche in den Leblancsodafabriken schon seit längerer Zeit benutzt werden und neuerdings auch in Cementfabriken zum Brennen der Rohmischung Anwendung finden[7]). Wenn auch bis jetzt nur einzelne Etablissements der Cementbranche dazu übergegangen sind, derartige Oefen aufzustellen (s. w. u.), so zeigt doch dieses Vorgehen deutlich, dafs man die Vorzüge der Staubfeuerung mehr und mehr zu würdigen und diesen Feuerungsmodus am richtigen Platze anzuwenden gelernt hat.

Von den übrigen, mit der Feuerungstechnik im Zusammenhange stehenden Publicationen[8]) ist nur eine die Abgas- und

---

[1]) D. R.-P. 111 868 vom 15. Juli 1899. — [2]) Dieses Jahrb. 1898, S. 319. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 155, 637. — [4]) Ibid. 1900, S. 192. — [5]) Compt rend. de l'Académie des Sciences **131**, 719; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 1289. — [6]) Im Anschlufs an das Holz sei auf eine Abhandlung von Fr. Nafzger, Die Verwerthung des Korkes und der Korkabfälle in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 516, 536 verwiesen. — [7]) Chem.-Ztg., Rep., 1900, S. 294. — [8]) Hydrofeuerung: Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1243. Kudliczfeuerung: ibid. 1900, S. 1133. Petrolfeuerung für Locomotiven: Zeitschrift d. Vereins Deutsch. Ingen. 1900, S. 61. Krell'scher Rauchgasanaly-

Rauchschadenfrage behandelnde Arbeit von H. Ost[1]) von allgemeinem Interesse, durch welche der Nachweis erbracht wird, dafs Schwefelsäure in der Atmosphäre überall verbreitet ist und sich selbst in der Gebirgs- und Heideluft, allerdings stets in gebundener Form findet.

Generatorgase. Ueber die Resultate, welche beim Studium der Reaction $CO_2 + C = 2CO$ erhalten worden sind, hat Boudouard[2]) gelegentlich des vierten internationalen Congresses für angewandte Chemie berichtet, während H. Strache und R. Tahoda[3]) werthvolle Beiträge zur Theorie des Wassergasprocesses geliefert haben. Da das Wassergas eine wachsende Bedeutung erlangt, so sei noch erwähnt, dafs der Werth des Wassergases im Vergleich mit anderen brennbaren Gasen von H. Roesting[4]) besprochen worden ist und dafs A. Bujard[5]) durch Vergasung von Hauskehricht ein dem Wassergas in seiner Zusammensetzung ähnliches Product erhalten hat[6]).

Literatur. F. Clauss, Wassergaserzeugung in continuirlichem Betriebe nebst einem Anhange: Ueber die nothwendigen Verluste beim Dellwikprocess. Berlin 1900, W. M. Kreye. H. v. Jüptner und H. Toldt, Chemisch-calorische Untersuchungen über Generatoren und Martinöfen. 2. Aufl. Leipzig, Felix.

Leuchtgas. Mit Untersuchungen über den Einflufs der Zusammensetzung des Leuchtgases auf die Lichtausbeute hat sich H. Bunte beschäftigt und insbesondere nachgewiesen, in welchem Mafse die einzelnen Gase an der Heizkraft des Leuchtgases betheiligt sind[7]). Aufserdem hat dieser Forscher darauf aufmerksam gemacht, dafs für die trockene Destillation der Steinkohle ein geringerer Wärmeaufwand als für die Vergasung derselben mittelst Wasserdampf erforderlich ist und dafs es im Interesse der weiteren Ausdehnung der Wassergasfabrikation wünschenswerth erscheint, von der Forderung einer relativ hohen Leuchtkraft des gewöhnlichen Steinkohlengases abzusehen[8]).

---

sator: ibid. 1900, S. 157. Ferner ist zu citiren: Ueber Fabrikation von Sauerstoff nach dem Kassner'schen Verfahren: Chem.-Ztg. 1900, S. 565, 615. Ueber Fabrikation bezw. Untersuchung der flüssigen Kohlensäure: Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1284 bezw. Die Chemische Industrie 1900, S. 530. — [1]) Die Chemische Industrie 1900, S. 292, s. ferner Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1035. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 812. — [3]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1900, S. 354, 672, 694, 709. — [4]) Chem.-Ztg., Rep., 1900, S. 306. — [5]) Dingl. Journ. 315, 461; s. auch D. R.-P. 109547 vom 25. Septbr. 1898. — [6]) Sonstige auf Wassergas bezügliche Mittheilungen finden sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 208; Chem. Centralbl. 1900, I, S. 752; ferner D. R.-P. 115664 vom 25. Febr. 1899, 114426 vom 15. Juli 1890. — [7]) Ueber Verbrennungsvorgänge bei Gasen. Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1900, S. 529. — [8]) Zur Mischgasfrage. Ibid. 1900, S. 765; siehe auch H. Bunte, Sur l'incandescence par le Gaz. Paris. Société anonyme de publications périodiques 1900.

Von allgemeinerem Interesse sind auch die Berechnungen J. Meunier's über die explosiven Gemenge von Luft mit den Dämpfen der wichtigsten Kohlenwasserstoffe, wie solche für den Motorenbetrieb in Betracht kommen. Als günstigstes Verhältnifs ergab sich für Methan 6,2 Vol.-Proc., für Aethylen 6,36 Vol.-Proc., für Acethylen 7,03 Vol.-Proc., für Benzol 7,04 Vol.-Proc. und für Toluol 6,93 Vol.-Proc.[1]).

Die übrigen Publicationen, welche das Leuchtgas als solches betreffen, beziehen sich auf die Analyse[2]) und auf die Reinigung[3]), sowie auf die Gewinnung von Cyanverbindungen in einem bestimmten Stadium der Fabrikation[4]).

Auerlicht. Nachdem Le Chatelier und Boudouard schon vor einigen Jahren[5]) darauf hingewiesen haben, dafs die Annahme einer katalytischen Wirkung des Ceroxyds im Auerstrumpf nicht haltbar ist, indem bereits verbrannte glühende Gase denselben Effect geben wie noch in der Verbrennung begriffene, haben W. Nernst und E. Bose[6]) die Lichtemission eines durch Flammengase und eines durch den elektrischen Strom auf gleiche Temperatur erhitzten Strumpfes gemessen und festgestellt, dafs die Gröfse der Lichtemission von der Heizart unabhängig ist. Nach den zuletzt genannten Forschern erklärt sich die Wirkung des Auerstrumpfes dadurch, dafs dieser wegen seiner relativ geringen Wärmeausstrahlung die Temperatur der Flammengase weit vollkommener annimmt als die im gewöhnlichen Schnitt- oder Argandbrenner sich abscheidenden Kohlentheilchen. Dadurch wird die Masse des Strumpfes befähigt, besonders viel Strahlen, welche zwischen gelb und violett liegen, auszusenden. Auch Hermann Thiele[7]) hat sich mit der Ursache der hohen Leuchtkraft des Auerlichtes beschäftigt und ist dabei zu der Ansicht gelangt, dafs das Leuchtvermögen eine specifische Eigenschaft der betreffenden Thorceroxydgemenge ist, während A. Samtleben[8]) den Einflufs von Lichtgebern wie Acetylen und Benzoldampf auf die Lichtstärke des Auerlichtes untersucht hat, wobei sich ergab, dafs die Leuchtkraft nicht nur von der Zusammensetzung des Brenngases, sondern

---

[1]) Chem. Centralbl. 1900, II, S. 1060. — [2]) Haber, Zur Bestimmung von Benzol und Aethylen im Leuchtgas. Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1900, S. 347. Müller, Schwefelwasserstoffbestimmung: ibid. 1900, S. 793. Thomas, Apparat für die Analyse von Leuchtgas: Chem. Centralbl. 1900, I, S. 369. Raken u. Terwogt, Kohlenoxydbestimmung: Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1002. — [3]) Bueb, Gleichzeitige Entfernung des Naphtalins und des Cyans aus dem Gas: Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1136; Zeitschrift d. Vereins Deutsch. Ingen. 1900, S. 1772. — [4]) Lindemann, D. R.-P. 112217 vom 6. Mai 1899; Chem.-Ztg. 1900, S. 533. — [5]) Dieses Jahrb. 1898, S. 325. — [6]) Physik. Zeitschr. I, 289. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 183. — [8]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1900, S. 569.

auch von der des Gasluftgemisches abhängt, welches der Bunsenbrenner des Auerlichtes liefert [1]).

Auf die Zusammensetzung von Glühkörpern bezw. auf die Gewinnung von Glühlichtoxyden bezügliche Mittheilungen sind von Muthmann und Baur [2]), Rich. Jos. Meyer und E. Marckwald [3]), Otto N. Witt und Theel [4]), sowie von Douilhet [5]) gemacht worden, während auf die Herstellung von Glühkörpern verschiedener Art eine Anzahl von deutschen Patenten ertheilt wurde [6]), von welchen jedoch keines von Bedeutung ist.

Calciumcarbid und Acetylen. Trotz des grofsen Umfanges [7]), welche die Carbidindustrie namentlich in Tyrol, in Savoyen, in den Pyrenäen, in Italien und selbst in Spanien angenommen hat, bleibt es für den Nichtfachmann noch immer zweifelhaft, ob sich Oefen mit continuirlichem oder Oefen mit discontinuirlichem Betriebe besser für die Carbidfabrikation eignen, und auch durch die diesbezüglichen Ausführungen von B. Carlson [8]), von O. Frölich [9]) und von W. Borchers [10]) ist diese Frage noch nicht endgültig entschieden worden. Das von der Compagnie Électro-Métallurgique des procédés Gin et Leleux in Paris auf der Weltausstellung vorgeführte Modell eines Ofens dieser Gesellschaft für continuirlichen Betrieb liefs in Bezug auf Gleichförmigkeit der Production zu wünschen übrig; im Grofsbetriebe sollen jedoch mit derartigen Oefen in einer Anzahl von Fabriken recht befriedigende Resultate erzielt werden, und es wird die Ausbeute an Carbid für 1 Kilowatt-Tag auf etwas über 5 kg angegeben [11]).

Was neue Verwendungsweisen des Carbids anbelangt, so hat

---

[1]) Eine Zusammenstellung der verschiedenen Theorien hat E. Baur, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1055, veröffentlicht. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2028. Nach der Ansicht dieser Forscher stellt der Auerkörper eine feste Lösung von Ceroxyd in Thoroxyd dar, welche bei einem Gehalte von 0,9 Proc. Ceroxyd gesättigt ist. Ein weiterer Zusatz wirkt wie ein Fremdkörper temperaturherabsetzend. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3003. — [4]) Ibid. 33, 1315. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 792. — [6]) Herstellung fester Glühkörper: D. R.-P. 111 239 vom 17. Septbr. 1898. Herstellung von Erdglühkörpern mit Hülfe der Elektrolyse: D. R.-P. 108 296 vom 17. Septbr. 1898. Herstellung von Glühkörpern aus Kalk: D. R.-P. 114 745 vom 19. August 1898. Herstellung von metallischen Glühstrümpfen: D. R.-P. 111 240 vom 20. Septbr. 1898. Herstellung von Glühlichtmänteln: D. R.-P. 111 387 vom 11. April 1896. — [7]) Die deutsche und schweizerische Jahresproduction an Calciumcarbid beträgt ca. 50 000 Tonnen, während höchstens ca. 12 000 Tonnen abgesetzt werden können. In Folge dessen haben sich die meisten Fabrikanten neuerdings zur vorläufigen Einstellung des Betriebes der Werke veranlafst gesehen. — [8]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 413, 429. — [9]) Ibid. 7, 1. — [10]) Ibid. 7, 235. — [11]) Nähere Angaben über dieses Modell, sowie über andere hierher gehörende Ofenformen finden sich in der Abhandlung: Die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung von F. Haber, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 184.

B. Neumann[1]) Versuche über die Brauchbarkeit des Calcium- und Siliciumcarbids als Reductionsmittel für Metalloxyde, Salze und Erze angestellt und unter Anderem constatirt, dafs namentlich die Reduction von Chloriden leicht und glatt nach der Gleichung:

$$2\,M'_2O + 2\,M'Cl + CaC_2 = 3\,M'_2 + CaCl_2 + 2\,CO$$

verläuft, wenn man der Mischung als Flufsmittel Kochsalz zusetzt. Auch die Reduction von Sulfaten und Carbonaten gelingt, wiewohl sich diese Salze hierfür weniger geeignet erweisen als die Chloride.

Ebenso wirkt das Siliciumcarbid bei genügend hoher Temperatur reducirend: insbesondere läfst sich mit Hülfe desselben aus Kieselsäure nach der Gleichung

$$2\,SiC + SiO_2 = 3\,Si + 2\,CO$$

ohne Schwierigkeit Silicium herstellen[2]).

In Bezug auf die Analyse des Carbids[3]) und die Reinigung des Acetylens[4]) sind auf neuen Gesichtspunkten basirende Vorschläge nicht gemacht worden[5]). Ueber die Flamme des Acetylens liegen Angaben von E. L. Nichols[6]) vor, nach welchen der relative Gehalt dieser Flamme an Strahlen von kleinerer Wellenlänge als die der Natriumflamme gröfser ist als bei der Gasflamme und kleiner als beim Bogenlicht. Die Temperatur der Acetylenflamme beträgt im heifsen Theil 1850°, während sie für die Leuchtgasflamme zu 1790°, für die Kerzenflamme zu 1730° gefunden wurde.

Literatur. J. H. Vogel, Das Acetylen. Wesen und Bedeutung desselben als Beleuchtungsmittel. Halle a. S. 1900, Marhold.

Vivian B. Lewes, Acetylene. Newyork 1900.

Altschul, Scheel, J. H. Vogel, Jahrbuch für Acetylen und Carbid. Berichte über wissenschaftliche und technische Fortschritte. Bd. I. Jahrgang 1899. Halle a. S. 1900, Marhold.

W. Borchers, Die Elektrochemie und ihre weitere Interessensphäre auf der Pariser Weltausstellung 1900. Halle a. S., W. Knapp. Sonderausgabe eines Berichtes aus dem 7. Jahrgang der Zeitschrift für Elektrochemie.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900, S. 1013. — [2]) Scheid, L'industrie Élektrochimique 1900, p. 91; Chem.-Ztg. 1900, S. 869, 1060; siehe ferner Hempel und von Hause, Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 32. — [3]) H. Erdmann und M. v. Unruh, Zur Analyse des Calciumcarbids: Journ. f. prakt. Chem. 61, 233; Magnanini, Apparat zur Bestimmung von Acetylen: Chem.-Ztg. 1900, S. 1115. — [4]) v. Knorre u. Arndt, Ueber Beimengungen des Acetylens: Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 769; Rossel u. Landriset, Analyse und Reinigung des Acetylens: ibid. 1901, S. 77. — [5]) Ueber Explosionen von Acetylengasbehältern s. Chem. Centralbl. 1900, I, S. 504, 954, 955. — [6]) Ibid. 1900, II, S. 1226.

Explosivstoffe.

Von den in diese Rubrik fallenden Veröffentlichungen ist in erster Linie eine Abhandlung von E. Sarrau zu nennen, in welcher die Art und Weise der Berechnung des Gasdruckes aus der Zusammensetzung des Explosivstoffes und der Explosionsproducte, aus der Temperatur und der Geschwindigkeit des Reactionsverlaufes entwickelt wird [1]). Weiterhin liegt ein Werk von O. Guttmann vor, das einen Ueberblick über den gegenwürtigen Stand der Explosivstoffindustrie bietet und insbesondere die rauchlosen Pulver sehr eingehend behandelt [2]).

Glycerinnitrate. Wie schon früher von Hay [3]) und von Maquenne [4]) festgestellt worden ist, bildet sich bei der Verseifung des Glycerintrinitrats durch Alkalien neben Alkalinitrat stets eine beträchtliche Menge von Nitrit.

Berthelot [5]) hat sich nun neuerdings mit der näheren Untersuchung der aus dem alkoholischen Rest entstehenden Producte, unter welchen die zuerst genannten Forscher bereits Essigsäure und Ameisensäure nachgewiesen haben, beschäftigt und ist auf Grund seiner Versuche zu der Ansicht gelangt, dafs als erstes Oxydationsproduct Glycerinaldehyd resultirt, welcher jedoch rasch der weiteren Einwirkung des Alkalihydrats anheimfällt und dabei zum Theil in humusartige Substanzen übergeht. Auch Nef [6]) hat sich mit Untersuchungen über die Zusammensetzung der Verseifungsproducte des Glycerinnitrats beschäftigt; doch stehen die endgültigen Ergebnisse einstweilen noch aus.

In Bezug auf die **Fabrikation des Dynamits** liegt ein Vorschlag der Chemischen Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont u. Co. in Winkel a. Rh. vor, demzufolge die Verwendung sogen. Factis [8]) zum Aufsaugen des Nitroglycerins erhebliche Vorzüge gegenüber der Kieselguhr bieten soll.

Cellulosenitrate. Der Nitrirungsprocefs der Cellulose ist neuerdings von mehreren Gesichtspunkten aus eingehend studirt worden, und insbesondere Luck und Gross [9]) haben gezeigt, dafs die aus Viscose hergestellten structurlosen Cellulosenitrate in

---

[1]) Revue générale de Chimie pure et appliquée 2, 11. — [2]) Schiefs- u. Sprengmittel. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1900. Das Werk stellt einen erweiterten Abdruck des gleichnamigen Artikels aus dem 7. Bd. der 4. Aufl. von Muspratt's theoretischer, praktischer u. analytischer Chemie dar. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, Ref., 268. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 24, 522. — [5]) Chem. Centralbl. 1900, II, S. 891. — [6]) Ann. Chem. 309, 186. — [7]) D. R.-P. 110621 vom 31. Juli 1898. — [8]) Mit dem Namen Factis bezeichnet man die weifse, amorphe Masse, welche bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf pflanzliche Oele entsteht. — [9]) Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 642; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 698.

ihren Eigenschaften den faserigen völlig ähnlich sind, während Kiesniemsky[1]) über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Cellulosenitrate einerseits und der Zusammensetzung der zur Nitrirung benutzten Säuren andererseits berichtete. Weiterhin hat L. Vignon[2]) gezeigt, dafs die Nitrirungsproducte der Cellulose wie der Oxycellulose Fehling'sche Lösung reduciren und dafs alle Cellulosenitrate auch auf Grund ihres Verhaltens gegen andere Reductionsmittel, wie z. B. Eisenchlorür, als Derivate der Oxycellulose betrachtet werden müssen.

Neue Vorrichtungen oder Verfahren zum Nitriren der Cellulose und zum Waschen des nitrirten Productes mit Wasser haben die Patente Nr. 114499 vom 12. October 1899, Nr. 114415 vom 28. Juni 1899 und Nr. 107923 vom 18. November 1898 zum Gegenstande; aufserdem sind Patente auf die Art der Behandlung des gewaschenen Materiales mit Gelatinirungsmitteln, und auf die Art der Ueberführung der Pulvermasse in Platten[3])-, Strang[4])-, Körner[5])- und Prismenform[6]) ertheilt worden.

Die übrigen Mittheilungen beziehen sich auf die Verwendbarkeit des in dem Mais enthaltenen Markes zur Herstellung von Cellulosenitraten[7]), auf Modificationen der bekannten Stabilitätsproben für fertige Nitrocellulosepräparate[8]), sowie auf die Verarbeitung der Cellulosenitrate auf Celluloid[9]) und auf künstliche Seide[10]).

Pikrinsäure. Die von S. H. Thomson mitgetheilten Versuche über die Explosion von Pikrinsäure und von Pikraten bestätigen die schon früher von anderer Seite gemachte Beobachtung, dafs reine Pikrinsäure selbst bei höherer Temperatur wenig Neigung zum Zerfall zeigt, während alle Pikrate durch rasches Erhitzen leicht zur Explosion zu bringen sind[11]).

Ueber die Herstellung des unter dem Namen Cresylit als Ersatz für Pikrinsäure benutzten Trinitro-m-xylol hat Raschig[12]) Mittheilungen gemacht und insbesondere hervorgehoben, dafs beim Behandeln eines Gemenges der drei isomeren Kresole mit viel überschüssiger Salpetersäure nur Trinitro-m-xylol resultirt, indem

---

[1]) Mémorial des Poudres et Salpêtres 10, 64; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 965. — [2]) Chem. Centralbl. 1900, II, S. 811, 891. — [3]) D. R.-P. 110289 vom 25. Decbr. 1898. — [4]) D. R.-P. 106057 vom 30. April 1895. — [5]) D. R.-P. 114500 vom 12. Octbr. 1898. — [6]) D. R.-P. 113203 vom 2. September 1899. — [7]) Die Chemische Industrie 1900, S. 263. — [8]) Guttmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 542 u. 592; siehe ferner Spica, ibid. 1900, S. 543. — [9]) Franz. Pat. 300676 vom 26. Mai 1900; Engl. Pat. 13355 vom 26. Juli 1899; Franz. Pat. 292983 vom 2. Octbr. 1899; Franz. Pat. 293199 vom 9. Octbr. 1899. — [10]) Chem. Centralbl. 1900, I, S. 1312; II, S. 226. — [11]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1137. — [12]) Ibid. 1900, S. 759; 1901, S. 157.

das o- wie das p-Kresol unter den gleichen Umständen zu Oxalsäure verbrannt wird.

Sprengkräftige Mischungen. Bei Gelegenheit des internationalen Congresses für Bergbau und Hüttenwesen in Paris sind verschiedene Sicherheitssprengstoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften eingehend besprochen worden, wobei besonders darauf hingewiesen wurde, dafs die in Deutschland gebräuchlichen Präparate, welche überwiegend aus Mischungen von Ammoniumnitrat mit für sich nicht explosiven Materialien wie Theer, Naphtalin, Dinitrobenzol etc. bestehen, erhebliche Vorzüge gegenüber den in Frankreich officiell eingeführten Gemengen von Ammonsalpeter mit Glycerin- und Cellulosenitraten besitzen [1]).

Ueber das Mischungsverhältnifs der in den belgischen Kohlengruben zur Verwendung gelangenden Sicherheitssprengstoffe machen Watteyne und Densel [2]) Angaben, während Wlaschütz [3]) über die Einrichtungen, welche zur Prüfung derartiger Producte im Arsenal zu Woolwich benutzt werden, berichtet.

Die übrigen, auf Sprengstoffmischungen bezüglichen Publicationen [4]) sind von untergeordnetem Interesse; ob sich das von Alvisi [5]) empfohlene Ammoniumperchlorat [6]) in die Sprengtechnik einführen wird, mufs vorläufig dahingestellt bleiben.

Authentische Mittheilungen darüber, ob und inwieweit sich die flüssige Luft (Oxyliquit) bei Sprengarbeiten bewährt hat, sind auch im verflossenen Jahre nicht veröffentlicht worden.

Anhang.

Aufser den bereits erwähnten sind im Jahre 1900 noch folgende Patente in Classe 78 ertheilt worden:

Knallgaspatronen, Zündvorrichtungen: Nr. 107 531 v. 23. Aug. 1898; Nr. 109 849 vom 13. August 1899; Nr. 108 196 vom 22 März 1898; Nr. 108 708 vom 7. Mai 1898; Nr. 113 087 vom 16. Jan. 1897.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1014. Ueber die Theorie der Sicherheitssprengstoffe siehe Guttmann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 542; ferner Glückauf 1900, S. 265. — [2]) Chem.-Ztg., Rep., 1900, S. 223. — [3]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 338. — [4]) Zusatz von Sulfiten etc. zu Sprengstoffmischungen behufs Erhöhung ihrer Wettersicherheit: Volpert, D. R.-P. 106 733 vom 4. Juni 1896. Zusatz von Kaliumnitrat: Westf.-Anh. Sprengstoff-Act.-Ges., D. R.-P. 112 067 vom 9. August 1896. Zusatz von Terpentinöl: Callenberg, D. R.-P. 108 402 vom 22. October 1898. Zusatz von Chlorat: Benecke, D. R.-P. 110 322 vom 27. Januar 1899. Ueber Classirung einzelner Sprengstoffe und über Detonationsversuche mit Grisounit: Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 965, 966. — [5]) Chem. Centralbl. 1900, I, S. 443. — [6]) Ammoniumperchlorat läfst sich nach Miolati, D. R.-P. 112 682 vom 10. Juni 1899 am vortheilhaftesten durch Umsetzen von Calciumperchlorat mit Chlorammonium erhalten.

Blitzlichtpulver etc.: Nr. 111953 vom 11. Dec. 1897; Nr. 111155 vom 22. Decbr. 1898; Nr. 115429 vom 22. Febr. 1899; Nr. 115388 vom 7. Septbr. 1899; Nr. 112418 vom 5. Mai 1899; Nr. 113728 vom 29. April 1899; Nr. 113167 vom 3. Decbr. 1899.

Zündmassen für Zündhölzer: Nr. 106734 vom 29. April 1898; Nr. 114279 vom 19. Novbr. 1897.

Zündhölzer: Nr. 107409, 107664, 108403, 108792, 109096, 109691, 111863, 111921, 112208, 113318, 113840, 114119, 114120.

Berichte über die geschäftliche Lage der Zündholzindustrie finden sich in: Die Chemische Industrie 1900, S. 462 u. in Chem.-Ztg. 1900, S. 420.

Chemische Grofsindustrie.

Ueber die Fabrikation der **Salpetersäure** liegen nur zwei Veröffentlichungen vor, von welchen die eine das Lyte-Lunge'sche Verfahren [1]), die andere eine die Bildung von Natriumbisulfat vermeidende Arbeitsweise [2]) zum Gegenstande hat; die übrigen, in diese Rubrik fallenden Mittheilungen sind analytischer Natur und können nicht im Einzelnen im Rahmen dieses Berichtes berücksichtigt werden [3]).

Schwefelsäure etc. Im verflossenen Jahre starb der französische Grofsindustrielle Michel Perret, welcher gemeinsam mit Olivier den ersten brauchbaren Röstofen für Feinkies, den Vorläufer des Malétra-Ofens construirte.

Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäurefabrikation erhellt am besten aus den Vorträgen, welche L. Pierron [4]) bei Gelegenheit des vierten Internationalen Congresses für angewandte Chemie in Paris und Cl. Winkler [5]) auf der letzten Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Hannover gehalten haben und welche sich nicht im Auszuge wiedergeben lassen.

Auch bezüglich der von L. Loew [6]) auf Grund des Gesetzes von Guldberg-Waage entwickelten Theorie des Schwefelsäure-

---

[1]) Dieses Verfahren besteht in der Behandlung eines Gemisches von Natriumnitrat und Eisenoxyd mit überhitztem Wasserdampf und Luft (siehe dieses Jahrb. **2**, 343) und hat nach dem Berichte J. L. F. Vogel's (Chem.-Ztg., Rep., 1900, S. 130) bis jetzt keinen nennenswerthen Erfolg aufzuweisen. — [2]) Glock, D. R.-P. 110254 vom 31. Januar 1899. — [3]) a) Salpetersäurebestimmung: v. Wissel, Vergleichende N-Bestimmungen im Salpeter: Chem. Centralbl. 1900, II, S. 212; siehe ferner van Gelder, ibid. 1900, II, S. 444, 643; Boettcher, ibid. 1900, II, S. 1161; Kostjamin, Chem.-Ztg., Rep., 1900, S. 220. b) Nitrit neben Nitrat: Pellet, Chem.-Ztg., Rep., 1900, S. 339; L. de Koninck, ibid 1900, S. 339; Gailhat, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1185. c) Nitrit im Wasser: Mennike, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 235, 711; Spiegel, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 639; Pellet, Chem. Centralbl. 1900, II. S. 1089. — [4]) Die Chemische Industrie 1900, S. 377; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 877; siehe ferner Niedenführ, ibid. 1900, S. 960. — [5]) Ibid. 1900, S. 731. — [6]) Ibid. 1900, S. 338.

bildungsprocesses, welche Th. Meyer[1]) zu Gunsten seines Tangentialsystems[2]) zu verwerthen versucht hat, mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden und dasselbe gilt für den von Arndt construirten Röstofen[3]) zur Ausführung des durch das D. R.-P. 107 995 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid[4]) unter Benutzung von Eisenoxyd als Contactsubstanz und unter Verwendung eines Gasgemisches, welches nur 2 bis 3 Proc. schweflige Säure enthält[5]).

Inwieweit sich jedoch das Eisenoxyd für diesen Zweck bewährt hat, ist bislang nicht öffentlich bekannt geworden[6]); dagegen wird die weit verbreitete Ansicht, dafs das Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik[7]), bei welchem platinirter Asbest als Contactsubstanz dient[8]), dauernd gute Resultate liefert, durch eine diesbezügliche Aeufserung von H. Brunck[9]) vollauf bestätigt.

In Bezug auf andere Sauerstoffverbindungen des Schwefels[10]) ist noch zu berichten, dafs A. Harpff die Darstellung, die Eigenschaften, die Versendung und die Anwendung der flüssigen schwefligen Säure in Form einer Monographie[11]) beschrieben

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 418. — [2]) Chem.-Ztg. 1900, S. 601; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 739. — [3]) D. R.-P. 108 065 vom 17. Juli 1898. — [4]) Dieses Jahrb. 9, 304. — [5]) Verein chemischer Fabriken. Mannheim. D. R.-P. 108 446 vom 17. Decbr. 1898, Zusatz zu Nr. 107 995. — [6]) Wie G. Keppeler, Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900, Stuttgart, Verlag von F. Enke (Sonderabdruck aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge), mittheilt, liefert das Verfahren sehr günstige Resultate. — [7]) Jetzt unter Nr. 113 932 vom 9. Juni 1898 u. Nr. 113 933 vom 22. Juli 1898 patentirt. — [8]) Zur Wiederbelebung von durch Flugstaub unwirksam gewordener Contactmasse behandelte die Actiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. W. Grillo u. Schröder, D. R.-P. 115 333 vom 15. Decbr. 1899, diese in der Wärme mit Chlorgas, welches mit den Verunreinigungen leicht flüchtige Verbindungen eingeht, während das Contactmetall (Platin, Palladium etc.) unverändert bleibt. Nach Jurisch, Die Chemische Indusrie 1900, S. 466, benutzt jedoch die zuletzt genannte Gesellschaft ein lösliches Salz als Trägerin des fein vertheilten Platins und erneuert die Contactmasse durch Auslaugen des ersteren. — Ob sich die nach Klaudy u. Efrém, D. R.-P. 113 705 vom 28. Juli 1899, aus feuerfester Substanz, Platinsalz und Zucker unter Zusatz von Flufssäure hergestellte Contactmasse besonders wirksam erweist, mufs dahingestellt bleiben. Dagegen hat sich ergeben, dafs auf einem geeigneten Substrat vertheilte Vanadinsäure schon bei mäfsig hoher Temperatur die Vereinigung von schwefliger Säure mit Luftsauerstoff zu vermitteln vermag. Auch ohne Contactkörper und ohne Salpetersäure und Bleikammer soll sich nach Sébillot, D. R.-P. 109 484 vom 27. Juli 1898, hoch concentrirte Schwefelsäure gewinnen lassen und zwar dadurch, dafs man Röstgase mit Wasserdampf und Luft durch einen Schachtofen leitet, welcher mittelst durchlochter Platten aus Thon in mehrere Theile zerlegt und mit Koks ausgefüllt ist. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, Sonderheft LXXXI, 1900. — [10]) Ueber die Schwefellager Siciliens und Nordamerikas liegt ein eingehender Bericht von A. Frank, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 842, vor. — [11]) Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart, F. Enke, 1900.

hat und dass Verfahren zur Herstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure im festen Zustande[1]) sowie der Caro'schen Säure[2]) den Gegenstand neuer Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik bilden.

Elektrolyse der Alkalichloride. Soweit die zur Elektrolyse von Salzlösungen im Gebrauche stehenden Verfahren und Apparate bis gegen Mitte 1900 weiteren Kreisen bekannt waren, sind sie vom Berichterstatter[3]) in der Maisitzung des Württ. Ingenieurvereins unter Hinweglassung aller weniger wichtigen Details besprochen worden. Ueber die seitdem auf diesem Gebiete durch die Pariser Ausstellung bekannt gewordenen Neuerungen hat F. Haber[4]) berichtet, während von Borchers[5]) Mittheilungen über den Umfang einzelner Etablissements dieser Branche gemacht worden sind.

Die bei der elektrolytischen Bildung der Hypochlorite statthabenden Reactionen sind von A. Brochet[6]) sowie von A. Sieverts[7]) näher studirt worden; ferner sind neuerdings Mittheilungen über die Apparate zur Herstellung von Bleichflüssigkeit auf elektrolytischem Wege nach den Patenten von Stelzer[8]), P. Schoop[9]) und Haas und Oettel[10]) erschienen.

Zur genaueren Kenntnifs der Vorgänge bei der elektrolytischen Chloratbildnng haben F. Förster und A. Sonneborn[11]) sowie A. Brochet[12]) werthvolle Beiträge geliefert, und es kann jetzt als festgestellt gelten, dafs das Chlorat in neutralen Alkalichloridlösungen so gut wie ausschliefslich unter Vermittelung des zunächst gebildeten Hypochlorits entsteht. Auch die Frage, worauf die die Chloratausbeute erhöhende Wirkung eines Chromatzusatzes[13]) zur Alkalichloridlösung bei der Elektrolyse zurückzuführen ist, wurde von mehreren Seiten erörtert; am einleuchtendsten erscheint die

---

[1]) D. R.-P. 112483 vom 24. Mai 1899. Das Natriumhydrosulfit wird seit einiger Zeit in grofsen Mengen zur Herstellung von Indigoküpen benutzt. — [2]) D. R.-P. 110249 vom 16. März 1898. Zusatz zu Nr. 105857. — [3]) Dingl. Journ. **315**, 469. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 184, 215. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 240. — [6]) Chem.-Ztg. 1900, S. 950; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 1052. — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 364, 374. — [8]) D. R.-P. 111574 vom 19. Jan. 1899. — [9]) Nähere Angaben über diesen Apparat sowie über Bleichflüssigkeit überhaupt finden sich in der Schrift: P. Schoop, Elektrische Bleicherei. Mit 21 Abbildungen. Stuttgart, Ferd. Enke, 1900. Sonderausgabe aus der Sammlung elektrischer Vorträge. — [10]) D. R.-P. 114739 vom 3 Febr. 1900. Die Wirkungsweise dieser Apparate, bei welchen das bei Elektrolyse frei werdende Wasserstoffgas zur selbstthätigen Circulation der Lauge benutzt wird, ist von F. Oettel, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 315 beschrieben worden. Hieran hat sich eine Controverse über diesen und den Kellner'schen Elektrolyten zwischen V. Engelhardt, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 390, und F. Oettel, ibid. **7**, 449, geschlossen. — [11]) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 597. — [12]) Chem. Centralbl. 1900, II, S. 153. — [13]) Dieses Jahrb. **9**, 307.

von E. Müller[1]) gegebene Erklärung, dafs die durch das Hypochlorit aus dem primär entstandenen Chromoxyd gebildete Chromsäure in eine schwer lösliche Verbindung (chromsaures Chromoxyd) übergeht, welche dann im Sinne eines Diaphragmas eine kathodische Depolarisation bewirkt[2]).

Was die Verfahren zur Gewinnung von Alkalihydrat[3]) und Chlor anbelangt, so hat neuerdings J. G. A. Rhodin[4]) den Quecksilberkathodenprocefs unter besonderer Berücksichtigung der in England gebräuchlichen Apparatur[5]) besprochen, während F. Förster und F. Jorre[6]) die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragmen[7]) experimentell studirt haben. Die sonstigen, hierher gehörenden Publicationen sind von untergeordnetem Interesse: sie beziehen sich theils auf die Verwendung von Elektroden bestimmter Art[8]), theils auf besondere Vorrichtungen für elektrolytische Bäder[9]), theils sind sie analytischer Natur[10]).

In Bezug auf die Schmelzflufselektrolyse von Alkalichloriden liegt aufser einer Arbeit von A. Fischer[11]), welche die Gründe für die geringe Ausbeute an Natrium aus geschmolzenem Kochsalz klar zu legen sucht, nichts von Belang vor[12]).

Schliefslich ist an dieser Stelle noch des am 14. December 1900 erfolgten Todes von Carl Höpfner zu gedenken[13]).

Wenngleich der Schwerpunkt seiner Thätigkeit mehr auf elektrometallurgischem Gebiete lag, so hat sich Höpfner doch

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 389; siehe auch Imhof, Chem. Centralbl. 1900, II, S. 449. — [2]) Ueber einen Apparat zur raschen Gehaltsbestimmung der Chlorate siehe Chem.-Ztg. 1900, S. 213. Ueber die Bestimmung von Chlorat neben Perchlorat und Chlorid siehe Blattner u. Brasseur, Chem.-Ztg. 1900, S. 793. — [3]) Ueber die Löslichkeit von Alkalichloriden in Alkalilaugen siehe Winteler, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 360. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 417. — [5]) Weitere Vorrichtungen dieser Art sind in dem D. R.-P. 108127 vom 23. Juli 1898, Nr. 113603 vom 21. October 1898, Nr. 107503 vom 16. August 1898, Nr. 106717 vom 22. Octbr. 1898 beschrieben. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 158. — [7]) Auf Diaphragmenverfahren sind neuerdings die Patente Nr. 117050 vom 28. Decbr. 1897, Nr. 111289 vom 20. October 1898, Nr. 113055 vom 19. Januar ertheilt worden. — [8]) D. R.-P. 114193 vom 18. August 1899, Nr. 109485 vom 19. Januar 1899, Nr. 109971 vom 16. Juni 1897, Nr. 114391 vom 20. Juli 1899. Ueber Kohle als Anodenmaterial: Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 356; Moniteur scientifique 4. Ser., T. 14, II. P., p. 766; Chem.-Ztg., Rep., 1900, S. 263. — [9]) D. R.-P. 112818 vom 28. Mai 1899, Nr. 107917 vom 19. April 1898, Nr. 106499 vom 12. Juni 1898. — [10]) H. v. Huber, Ueber die Titration des Alkaligehaltes in Gegenwart von Hypochloriten, Chloraten und Chromaten: Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 396; siehe auch die Berichtigung von F. Förster, ibid. 7, 451. — [11]) Ibid. 7, 349. — [12]) Elektrolysen von Becker: L'industrie Elektrochim. 4, 1; Diaphragma für feurig-flüssige Elektrolyse: D. R.-P. 115746 vom 29. Novbr. 1899; Zersetzen von Alkalibleilegirungen mittelst Dampf: D. R.-P. 197226 vom 6. Juli 1898. — [13]) Ein Nekrolog auf Höpfner von W. Belck findet sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 46.

auch durch seine erste Erfindung, im Diaphragmaverfahren zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichlorid in Alkalihydrat und Chlorgas so grofse Verdienste erworben, dafs sein Name dauernd mit der Geschichte der Entwickelung der elektrochemischen Technik verbunden bleiben wird.

Chlor und Chlorproducte. Ueber das specifische Gewicht, über die Zusammendrückbarkeit, sowie über die Transportfähigkeit des verflüssigten Chlors hat A. Lange[1]) Angaben gemacht, während H. Ditz[2]) umfangreiche Studien über die Bildung und die Zusammensetzung des Chlorkalks veröffentlicht hat, welche jedoch noch nicht als abgeschlossen gelten können.

Weiterhin ist erwähnenswerth, dafs die deutsche Production von aus elektrolytischem Chlor hergestelltem Chlorkalk im verflossenen Jahre ca. 70000 Tonnen betrug, wogegen der inländische Verbrauch sich nur auf ca. 36000 Tonnen bezifferte[3]). Dadurch erklärt sich das Bestreben, das Chlorgas anderweitig zu verwerthen und es insbesondere zur Herstellung des flüssigen Chlors und der immer theurer werdenden Salzsäure zu benutzen[4]).

Chrompräparate. Von Neuerungen in der Fabrikation der Alkalidichromate ist ein der Firma E. Wedekind u. Co. in Uerdingen a. Rh.[5]) patentirtes Verfahren zur Herstellung von schwefelsäurefreiem Natriumbichromat zu erwähnen, welches darauf beruht, dafs Natriumsulfat in concentrirten Natriumbichromatlösungen ganz unlöslich ist. Weiterhin ist zu berichten, dafs jetzt eine ausführliche Mittheilung von M. Le Blanc[6]) über die schon früher kurz besprochene[7]) elektrolytische Regeneration der Chromsäure und über die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen vorliegt, aus welcher die Bedeutung dieser Erfindungen, namentlich für die Fabrikation des Anthrachinons klar hervorgeht.

Ueber die Verwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel im elektrolytischen Bade hat Darmstädter[8]) sehr allgemein gehaltene Angaben gemacht, während Scheel[9]) ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Chromoxyd aus Alkalichromaten und C. F. Boehringer u. Söhne[10]) ein Verfahren zur Herstellung von Chromoxydulsalz durch Elektrolyse von Chromoxydsalz beschreiben.

Die Verwendung von Chromverbindungen in der Zünd-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 683. — [2]) Ibid. 1901, S. 3, 25, 49, 105. — [3]) Die Chemische Industrie 1900, S. 421. — [4]) D. R.-P. 116411 vom 21. März 1899. — [5]) D. R.-P. 113086 vom 25. Febr. 1899. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 290. — [7]) Dieses Jahrb. 9, 307. — [8]) Elektrochem. Zeitschr. 7, 131; siehe auch D. R.-P. 117949 vom 3. Nov. 1899. — [9]) D. R.-P. 109824 vom 11. Juni 1899. — [10]) D. R.-P. 115463 vom 5. Mai 1899.

holzfabrikation[1]) sowie zur Herstellung von Chromleder ist in steter Zunahme begriffen; bezüglich der zuletzt genannten Verwendungsweise wird auf das Werk von Tettmar[2]) sowie auf die Arbeiten Procter's[3]) über die Absorption von Chromsalzen durch die Haut verwiesen.

In Bezug auf die Bestimmung des Chroms ist zu berichten, dafs Ivor[4]) zum Zwecke der Analyse des Chromeisensteins empfohlen hat, das Mineral durch Zusammenschmelzen mit Borax aufzuschliefsen, während von K. Seubert[5]) eine eingehende Arbeit über die jodometrische Bestimmung der Chromsäure veröffentlicht worden ist.

Kaliindustrie.

In einer „Deutschlands Kalisalzlager" betitelten Abhandlung schildert O. Lang[6]) die primären und secundären Salzlagerstätten des Stafsfurter Bezirks und giebt dann ein anschauliches Bild von der Zunahme der Förderung an Kalisalzen seit Beginn derselben (1861) bis zum Jahre 1899. Insgesammt wurden innerhalb dieses Zeitraumes 22,7 Mill. Tonnen Carnallit, 10,3 Mill. Tonnen Kainit, 685 900 Tonnen Sylivinit, 137 390 Tonnen Kieserit und 3724 Tonnen Boracit gefördert.

Während des Jahres 1900 machte sich eine weitere Steigerung des Bedarfes an den verschiedenen Kaliproducten bemerkbar; abgesehen von der erhöhten Nachfrage nach Düngesalzen stieg insbesondere der Verbrauch an Chlorkalium für Zwecke der Aetzkali-, Pottasche- und Salpeterfabrikation ganz erheblich[7]).

In den letzten Jahren sind mehrere neue Kalisalzwerke, insbesondere Asse und Salzdetfurt, in Betrieb gekommen, und aufserdem wurde eine gröfsere Anzahl von Bohrversuchen, namentlich im Mansfelder Seekreise, sowie bei Wettin, mit Erfolg ausgeführt, so dafs in Bälde auf eine weitere erhebliche Steigerung der Förderung zu rechnen ist.

Die übrigen, die Kaliindustrie berührenden Publicationen haben ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumbicarbonat[8]), sowie eine abgekürzte Methode zur Kalibestimmung in den Kalisalzen[9]) zum Vorwurf.

---

[1]) Wödtke, Ueber Gesundheitsschädigungen durch doppelt chromsaures Kali in Fabriken von Sicherheitszündhölzern: Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 199. — [2]) Handb. d. Chromgerbung einschliefslich der übrigen Mineralgerbungen, mit besonderer Berücksichtigung des Combinationsgerbeverfahrens. Leipzig, Schulze u. Co., 1900. — [3]) Chem.-Ztg. 1900, S. 126, 227. — [4]) Chem. Centralbl. 1900, II, S. 742. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1147. — [6]) Die Chemische Industrie 1900, S. 153, 169, 193. — [7]) Ibid. 1900, S. 421, 422. — [8]) D. R.-P. 115 988 vom 11. November 1899. — [9]) Neubauer, Zeitschr. f. analyt. Chem. 39, 481.

Düngerfabrikation.

Nitratstickstoff. Ueber den geologischen Aufbau der chilenischen Salpeterlager und über die Aufarbeitung der Caliche finden sich eingehende Nachrichten in dem Werke L. Darapsky's, Das Departement Talial (Chile), seine Bodenbildung und Schätze[1]), sowie in einem gröfseren Aufsatze, welchen W. Newton[2]) veröffentlicht hat.

Um die Mifsstände zu beseitigen, welche durch die Benutzung ungleicher Analysenmethoden im Salpeterhandel entstanden sind[3]), hat der Verein zur Wahrung der Interessen der Chemischen Industrie Deutschlands beschlossen, internationale Vereinbarungen über die Bestimmung des Salpeters nach einer einheitlichen Methode und über den zulässigen Maximalgehalt an Perchlorat[4]) bezw. an Chlorid im Chilesalpeter herbeizuführen[5]). Dafs die Erreichung dieses Zieles mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist, kann nicht bestritten werden; doch läfst sich vielleicht auf einem der nächsten internationalen Congresse für angewandte Chemie die Angelegenheit in einer die Producenten wie die Consumenten befriedigenden Weise regeln.

Phosphorsäuredünger. Trotz zahlreicher Meinungsäufserungen über die Ursache des Zurückgehens der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten ist diese so wichtige Frage auch im verflossenen Jahre nicht endgültig geklärt worden. Immerhin sind die meisten Sachverständigen darüber einig[6]), dafs bei diesem Vorgange nicht nur die Mengen von Thonerde, Eisenoxyd und Silicaten, welche in den Rohphosphaten[7]) enthalten sind, sondern auch noch andere Momente, wie das Aufschliefsverfahren, die Temperatur beim Trocknen[8]) und der Wassergehalt der fertigen Waare eine wichtige Rolle spielen.

---

[1]) Berlin, Dietrich Reimer, 1900. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **19**, 408. — [3]) Dieses Jahrb. I, S. 312; VI, S. 322. — [4]) Ueber die Bestimmung des Perchlorats im Salpeter siehe Blattner und Brassner, Chem.-Ztg 1900, S. 767. — [5]) Die Chemische Industrie 1901, S. 91, 93. — [6]) Paysan, Chem.-Ztg. 1900, S. 185; Elschner, ibid. S. 252; v. Grüber, ibid. S. 227; Klippert, ibid. S. 285. Besondere Beobachtung verdient auch eine Arbeit von Ullmann und Grimm, Die chemische Industrie 1900, S. 61, in welcher namentlich das Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure im Ackerboden gewürdigt wird. — [7]) Ueber die Verbreitung und Zusammensetzung der natürlichen Phosphate im Allgemeinen siehe Schucht, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 489, 512, sowie Teall, Chem. Centralbl. 1901, I, S. 419; Phosphatproduction der Erde s. Die Chemische Industrie 1900, S. 230. Ueber die Florida-Hardrock-Phosphate s. Chem.-Ztg. 1900, S. 1111. — [8]) Um den schädlichen Einflufs der Wärme auf das eben aufgeschlossene Superphosphat zu verhindern, kühlt Lütjen's D. R.-P. 112 151 vom 14. April 1899 die Waare schnell ab.

Ob sich zum Aufschliefsen von Phosphaten die hierfür von Mennike[1]) empfohlene Petroleumabfallschwefelsäure ohne vorhergehende Verdünnung mit gewöhnlicher Schwefelsäure eignen wird, mufs dahingestellt bleiben; dagegen liegen über die Versuche, das beim Aufschliefsen mancher Phosphate entweichende Fluorsilicium dadurch unschädlich zu machen, dafs man die fluorhaltenden Gase mit Wasser zusammenbringt und die so gewonnene Kieselflufssäure zur Herstellung der Kessler'schen Fluate[2]) benutzt, neuerdings günstige Urtheile aus der Praxis vor[3]).

Der Verbrauch an Superphosphaten ist wie derjenige an Thomasmehl[4]) in steter Zunahme begriffen und es ist zu erwarten, dafs Superphosphat in noch wesentlich gröfseren Mengen wie seither consumirt wird, wenn die Production an Thomasschlacke in Folge der in Aussicht stehenden Einschränkung des Betriebes der Thomas-Stahlwerke verringert werden wird.

Glas, Cement und Materialien der keramischen Industrie.

Im weiteren Verfolge[5]) seiner Studien über die Constitution des Glases und verwandter Erzeugnisse hat K. Zulkowski die mittelst Borsäure, Zinnsäure, Phosphorsäure und anderer Pyrosäuren erhältlichen Gläser in den Kreis seiner Beobachtungen einbezogen[6]) und dann in einer „Die Beurtheilung des Glases auf stöchiometrischer Grundlage" betitelten Abhandlung[7]) gezeigt, dafs die Ergebnisse der stöchiometrischen Rechnung mit denen der chemischen Untersuchung in vollem Einklange stehen. Zulkowski glaubt, dafs man durch die von ihm vorgeschlagene Berechnungsweise in den Stand gesetzt werde, nicht nur das chemische Verhalten, sondern auch manche physikalische Eigenschaften der Gläser vorauszubestimmen. Unter Berücksichtigung der Resultate Zulkowski's hat dann Chr. Dralle[8]) die Zusammensetzung der gewöhnlichen Flaschengläser besprochen und insbesondere darauf hingewiesen, dafs bei der Herstellung des Glases unter Verwendung von Soda Eisen und Mangan als Oxyde

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1031. — [2]) Dieses Jahrb. II, S. 359 (1892). — [3]) Elschner, Chem.-Ztg. 1900, S. 795. — [4]) Ueber den Nachweis von Mineralphosphat im Thomasmehl siehe v. Lorenz, Zeitschr. d. landw. Versuchsst. Oesterreichs 1900, S. 684. Auf die Erhöhung des Gehalts der Thomasschlacke an citratlöslicher Phosphorsäure durch Versetzen derselben mit Sand und Kalisalzen im Converter sind die D. R.-P. 107 512 vom 16. November 1898 und 107 919 vom 8. August 1897 ertheilt worden. — [5]) Dieses Jahrb. IX, S. 309 (1899). — [6]) Die Chemische Industrie 1900, S. 108. — [7]) Ibid. S. 346. — [8]) Chem.-Ztg. 1900, S. 323; siehe auch Zulkowski, Ueber die Zusammensetzung unserer Flaschengläser, ibid. 1900, S. 439.

vorhanden sein werden und dann den Säuren zuzurechnen sind, während ein mittelst Sulfat und Kohle hergestelltes Glas die genannten Metalle in der Oxydulform bezw. in Form von Basen enthält.

Was die technische Seite der Glasfabrikation anbelangt, so sind die in dieser Richtung bekannt gewordenen Neuerungen[1]) mit Ausnahme der Sievert'schen Methode zur Herstellung beliebig grofser Hohlglasgefäfse mittelst geprefster Luft[2]) nur für den Fachmann von Interesse[3]).

Cement. Als wichtigste Neuerung auf dem Gebiete der Cementfabrikation stellt sich die zunächst in amerikanischen, neuerdings auch in einzelnen deutschen Etablissements erfolgte Einführung von rotirenden, mit Kohlenstaub befeuerten Oefen zum Brennen des Cementrohmehles dar. Die Vorzüge dieser Arbeitsweise beruhen darauf, dafs das sonst vor dem Brennen erforderliche Anfeuchten der Mischung, das Formen derselben zu Ziegeln und das Trocknen wegfällt und dafs das den Ofen verlassende Material gleichmäfsiger gebrannt ist als das Product des Dietsch'schen oder des Hoffmann'schen Ringofens[4]). Ob jedoch die alte, allgemein eingebürgerte Arbeitsweise überall durch die neue verdrängt werden wird, läfst sich zur Zeit nicht übersehen, weil gerade in der Cementbranche die örtlichen Verhältnisse eine sehr grofse Rolle spielen.

In Bezug auf die Chemie des Portlandcements ist zu berichten, dafs F. Hart seine im vorigen Jahrgange erwähnten Untersuchungen[5]) fortgesetzt und auf Grund derselben zu der Ansicht gelangt ist[6]), dafs der Portlandcementklinker eine starre Lösung von freiem, gesintertem Aetzkalk in einer kieselsäure-, kalk-, thon- und eisenhaltenden Schlacke darstellt und dafs beim Anrühren des Cements dieser gesinterte Kalk hydraulisch unter Bildung von Kalkhydrat erhärtet. Auch P. Rohland[7]) glaubt auf Grund der Hydratationsgeschwindigkeit des Calciumoxyds bezw. des Cements annehmen zu dürfen, dafs in dem zuletzt genannten Producte Calciumoxyd als solches in gröfserer Menge enthalten ist.

---

[1]) R. und Ch. Dralle, Ueber Neuerungen in der Glasindustrie, Chem.-Ztg. 1900, S. 465. — [2]) Ueber diese Methode, welche sich kurz nicht anschaulich beschreiben läfst, liegt ein eingehender Bericht von W. Hempel in Die Chemische Industrie 1900, S. 43 vor. — [3]) Ueber die Färbungen, welche Eisen- und Manganverbindungen dem Glase ertheilen, siehe Dralle, Chem.-Ztg. 1900, S. 1132; siehe ferner D. R.-P. 115 096 vom 4. August 1900, Verfahren, um Gläser und Glasuren durch Zusatz von Titansäure weifs zu trüben. — [4]) Valeur, Thonind.-Ztg. 1900, S. 1327; Steffens, Stahl und Eisen 1900, S. 1170; v. Lösel, Chem.-Ztg., Rep., 1900, S. 294. — [5]) Chem.-Ztg., Rep., 1900, S. 310. — [6]) Thonind.-Ztg. 1900, S. 188, 1674. Eine hiervon wesentlich abweichende Ansicht vertritt aufser Le Chatelier, Erdmenger u. A. namentlich auch Rebuffat, Chem. Centralbl. 1900, II, S. 824. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2832 (1900).

Die übrigen auf den Cement bezüglichen Mittheilungen haben hauptsächlich seine Verwendung als Mörtelmaterial zum Gegenstand und können deshalb hier nicht berücksichtigt werden; dagegen ist im Anschlufs an den Cement noch eine Arbeit von G. Lunge[1]) über Hochofenschlacke zu erwähnen, durch welche der Nachweis erbracht wird, dafs granulirte Hochofenschlacke sich von der aus dem gleichen Abstich erhaltenen, langsam erkalteten durch einen sehr viel geringeren Gehalt an freier Kieselsäure und einen sehr viel gröfseren Gehalt an durch Natronlauge zersetzbarem Aluminiumsilicat unterscheidet.

Thon. Am 3. December 1900 starb zu Berlin im Alter von 82 Jahren Baurath Fr. E. Hoffmann, der Erfinder des nach ihm benannten Ringofens.

Dafs Thone von ganz gleicher chemischer Zusammensetzung[2]) ganz verschiedene physikalische, für die praktische Verwendung aber ausschlaggebende Eigenschaften besitzen können, ist neuerdings wieder von Märcker[3]) betont worden, welcher gleichzeitig werthvolle Fingerzeige zur Beurtheilung der Brauchbarkeit von Ziegelthonen gegeben hat.

Ueber die Zusammensetzung und über die Fabrikation feuerfester Ziegel liegen Mittheilungen von H. Hecht[4]) bezw. von Envali[5]) vor, welch letzterer auch die Czerni'sche Trockenprefsmethode bespricht, deren Ueberlegenheit über das Nafsprefsverfahren hauptsächlich darin begründet ist, dafs sie plastische, fette Thone ohne jedes Magerungsmittel zu verarbeiten erlaubt und dafs beinahe alle Manipulationen automatisch vor sich gehen[6]).

Sand. Ed. Donath[7]) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs der zur Mörtelbereitung dienende Sand fast nie aus einem Quarzsande besteht, sondern in der Regel mit dem Sande verschiedener Silicate gemischt ist. Da reiner Quarzsand von Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur[8]) nicht angegriffen wird, amorphe Kiesel-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 409. Ueber die Verwerthbarkeit des Schlackencements siehe ibid. 1900, S. 299, 1060. — [2]) Analysen der Thone von Knöba: Sprechsaal 1900, S. 1104; von Bretscheid bei Herborn: Thonind.-Ztg. 1900, S. 151; von Südost-Pennsylvanien: Eng. and Mining Journ. 1900, S. 131. — [3]) Thonind.-Ztg. 1900, S. 222. — [4]) Ibid. 1900, S. 597. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1133. — [6]) Eine Beschreibung des modern construirten Thon- u. Falzziegelwerkes der Gewerkschaft in Scherenbeck bei Wesel findet sich in Zeitschr. d. Vereins Deutsch. Ingen. 1900, S. 1593. Ueber die Brennfarbe der Ziegelthone: ibid. 1900, S. 1214. Ueber Ausblähungen der Ziegel: Thonind.-Ztg. 1900, S. 833. Ueber den ältesten Ziegelstein: ibid. 1900, S. 600. — [7]) Thonind.-Ztg. 1900, S. 21. — [8]) Beim Erhitzen von Sand mit Kalkhydrat mittelst gespannten Dampfes findet eine wenn auch unvollkommene Bildung von Calciumsilicat statt; auf diesem Vorgange beruht die Fabrikation von Kalksandsteinen, worüber sich Näheres in Thonind.-Ztg. 1900, S. 1703 findet.

säure aber wie auch manche Silicate durch Kalkhydrat verändert werden, so läfst sich das verschiedenartige Verhalten von Sanden verschiedenen Ursprungs gegen dieses Agens leicht erklären.

Die Beobachtungen Donath's stimmen bis zu einem gewissen Grade mit den Angaben von W. Michaelis[1]) über das Verhalten der Kieselsäure gegen Kalkwasser resp. über die Quellung der Kieselsäure in Kalkwasser überein, während die Zuverlässigkeit der Beobachtungen von Michaelis von anderer Seite bestritten worden war.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 243.

Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe.

Von

M. Märcker, W. Naumann und E. H. Schultze.

1. Zuckerfabrikation.

Literatur. Die Entwickelung der deutschen Zuckerindustrie von 1850 bis 1900. Festschrift zum fünfzigjährigen Bestande des Vereins der deutschen Zuckerindustrie, auf Grund der Veröffentlichungen in der Vereinszeitschrift, im Auftrage des Directoriums verfafst von Dr. Edmund O. v. Lippmann. Leipzig 1900.

Landwirthschaftliches. Die Zuckerrüben können nach Strohmer, Briem und Stift[1]) zu mehrjährigem Samentragen (siehe Jahrbuch 1899, S. 317) gebracht werden, wobei die guten Eigenschaften einer Mutterrübe sicher bis zur dritten Nachkommenschaft erhalten bleiben. Von einer Verallgemeinerung der Resultate sehen die Forscher vorläufig ab, doch glauben sie auf dem eingeschlagenen Wege zu einer neuen aussichtsreichen Zuchtrichtung im Rübensamenbau zu gelangen.

Claasen[2]) hat zur selben Zeit und ohne sich auf die Prioritätsstreitigkeiten einzulassen, auch die Samenbildung von Rüben im zweiten und dritten Wachsthumsjahre studirt und seine Ergebnisse veröffentlicht.

Ueber Stecklingscultur hat Scharf[3]) seine Erfahrungen und Versuche veröffentlicht, ebenso Briem[4]). Ferner haben

---

[1]) Oesterr.-Ung. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw. 29, 502; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 824. — [2]) Centralbl. f. Zuckerind. 8, 1008 und Deutsche Zuckerind.- u. Chem.-Ztg., Rep. 19, S. 169. — [3]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1900, S. 369. — [4]) Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landw., Heft 1.

Strohmer, Briem und Stift[1]) eine gemeinsame Arbeit über Stecklingscultur veröffentlicht, deren Ergebnisse in Tabellen niedergelegt sind. In der ersten Tabelle ist der Gehalt der Stecklinge an verschiedenen Stoffen angegeben, in der zweiten Tabelle finden sich Angaben über den Zuckergehalt, durch die dritte Tabelle ist unter Anderem der Beweis geliefert, dafs auch die Samenrübe einer ausreichenden Düngung bedarf, besonders aber die Stecklinge. In Bezug auf Zuckergehalt etc. ist zwischen Rüben aus Stecklingen und Rüben aus Normalsamen kein Unterschied zu finden.

Nach Wilfarth's[2]) Untersuchungen liegt kein Bedenken vor, von den bisher ausgeübten Verfahren, Samenrüben reichlich mit Stickstoff zu düngen, abzugehen. Sowohl die theoretische Wahrscheinlichkeit als auch die praktische Erfahrung der Züchter sprechen sich in demselben Sinne aus.

Zu demselben Resultate kommen Briem, Strohmer und Stift[3]), nämlich dafs die Samenrübe der Stickstoffdüngung bedarf, wenn sie eine volle Ernte ergeben soll, so dafs die gegentheilige Ansicht von Ville durch diese Arbeiten endgültig widerlegt erscheint.

Die chemische Zusammensetzung der Rübe ist nach Märcker verschieden von der, als E. Wolff seine Tabellen zusammenstellte, denn wir haben jetzt ca. 6,5 Proc. mehr Trockensubstanz in der Rübe gegen früher. Vom landwirthschaftlichen Standpunkte sind die Differenzen von praktischer Bedeutung, da die Berechnung des Nährstoffbedarfes einer Zuckerrübenernte nach den Wolff'schen Zahlen unzutreffend ist und die neuen Zahlen der Berechnung zu Grunde gelegt werden müssen[4]). Hollrung's Bedenken wegen einer Verschlechterung der Zuckerrübe durch die intensivere Düngung sind nach dem Vorhergehenden nicht begründet und deshalb verwahrte sich auch Schneidewind gegen einige von Hollrung empfohlene Zwangsmafsregeln bezüglich der Düngung etc. Die feineren Rübensorten vertragen eine intensivere Düngung und weitere Stellung als die gröberen Rübensorten. Schneidewind[5]) zweifelt auch daran, dafs überhaupt Grund zu Befürchtungen betreffs eines Qualitätsrückganges unserer Zuckerrüben vorhanden sei: die amtliche Statistik beweise das Gegentheil. Es ist nach Glanz die Rübenernte in den neunziger Jahren nicht gröfser als in den achtziger Jahren, dagegen ist in dem ersten Zeitraume aus demselben Rübenquantum bedeutend mehr Zucker gewonnen worden als im letzten.

---

[1]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1900, S. 219 ff. — [2]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1900, S. 58; Chem. Centralbl. 1900, I, S. 632. — [3]) Wochenschrift d. Centralver. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1900, S. 214. — [4]) Blätter f. Zuckerrübenbau 1900, S. 221. — [5]) Ibid. 1900, S. 362.

Ueber die Düngung der Zuckerrüben mit Kalk äufsert sich in klarer eingehender Weise Briem[1]) (Wien). Nach ihm ist der Kalk der Regulator des normalen Wachsthums der Zuckerrüben und damit die Grundbedingung einer guten Zuckerernte. Die Rübe verlangt Kalkzufuhr vom Anfange der Keimung an bis zur Reife des Samens, also während der ganzen Zeit ihres Wachsthums. Gerade dort, wo Zuckerrübenbau betrieben wird, ist der Kalkverlust des Bodens in Folge der hohen Cultur ein besonders grofser. Unter Anderem wird durch die dabei gegebene grofse Stallmistdüngung die sich im Boden entwickelnde Kohlensäure eine grofse Menge Kalk in die Form des löslichen doppeltkohlensauren Kalkes übergeführt und durch die Sickerwässer in den Untergrund geschwemmt. Auch der Stickstoff, ob in Form von Salpeter oder schwefelsaurem Ammon, wirkt stark entkalkend auf den Boden ein, ebenso die Kalisalze. Es mufs also die Zuführung von Kalk zum Boden gerade in Zuckerrübenwirthschaften eine sehr reichliche sein. Ohne einen erheblichen Kalkvorrath im Boden ist ein rationeller Zuckerrübenbau von vornherein als ausgeschlossen zu betrachten. Es sollte daher kein Zuckerrübenbauer der so kalkarmen norddeutschen Tiefebene Zeit verlieren, den seinem Rübenboden fehlenden Kalkvorrath einzuverleiben, denn jede Säumigkeit nach dieser Richtung straft sich durch Ertragserniedrigung von selbst, während andererseits die durch die Bodenkalkung quantitativ und vor allen Dingen auch qualitativ — nach Menge und Güte — gesteigerte Zuckerrübenernte dem Wirthschafter auch die Mittel in die Hand giebt, mit allen erprobten Hülfsmitteln der Zuckerrübencultur wirthschaften zu können.

Die von Wilfarth[2]) seit 1891 mit grofser Sorgfalt fortgeführten Versuche lehren, dafs für Rüben (auf überhaupt für Rübenbau geeignetem Boden) eine richtige Ersatzwirthschaft das Beste ist und dafs es sich empfiehlt, das Kali jährlich in kleineren Gaben zu verabfolgen.

Für das Aufschiefsen der Rüben nimmt Herzog[3]) nicht den einen oder anderen Grund allein als Ursache an, vielmehr kommen hier nach seiner Meinung zahlreiche innere und äufsere Ursachen, ererbte und erworbene Eigenschaften in Frage, und deshalb ist und bleibt die erwähnte Eigenschaft eine schwierig zu deutende. Nach Rimpau[4]) ist die Ursache der Erscheinung im „Samen“ und nach Hollrung in „Wachsthumsstockungen in der Jugendperiode der Rübe“ zu suchen.

Von den Rübenkrankheiten ist die Schorfkrankheit besonders aufgetreten. Während Sorauer („gezonter Tiefschorf der

[1]) Braunschw. landw. Ztg. Nr. 52. — [2]) Chem.-Ztg., Rep. 28, S. 244. — [3]) Chem.-Ztg. 42, 366. — [4]) Chem.-Ztg., Rep. 35, S. 303.

Rübe durch Bacterien") und Frank („Gürtelschorf, vielleicht durch Rübenälchen") annehmen, dafs die Krankheit durch Lebewesen hervorgerufen wird, sind Blossfeld und Hollrung[1]) der Ansicht, dafs die erwähnte Krankheit nur eine Entartung der Epidermis der im Wachsthume gehinderten Rübe ist.

Betreffs des Wurzelbrandes sind Wilfarth[2]) (Wilfarth empfiehlt $^1/_2$ procentige Carbolsäurelösung zum Beizen des Rübensamens) und Karlson verschiedener Meinung und begründen deshalb ihre Ansichten sehr ausführlich.

Eine andere Rübenkrankheit, den Wurzelkropf, hat Bubák[3]) studirt und gefunden, dafs sie durch Milben hervorgerufen wird.

Dörstling[4]) konnte ein unterirdisches Auftreten von Blattläusen an den feinen Saugwurzeln der Rüben und gleichzeitig eine erhebliche Schädigung der Rübenernte in Qualität und Quantität beobachten.

Fabrikation. Die Entleerung der Diffuseure durch Druckluft und die heifse Diffusionsarbeit nach Dr. Pfeiffer's Patent (siehe Jahrb. d. Chem. 1899, S. 319) bewährt sich nach Frühling ausgezeichnet, doch glaubt Bosse[5]) auf Grund seiner Erfahrungen verschiedene Aussetzungen an dem Verfahren machen zu müssen und weist dabei auf das von ihm angewandte Verfahren hin.

In einem Artikel der Deutschen Zuckerindustrie hebt Becker die Vorzüge des offenen Markwort'schen Vorwärmers hervor, dem gegenüber weist jedoch Claasen[6]) auf die vorzüglichen Resultate der geschlossenen österreichischen Vorwärmer nach dem Systeme Lexa hin. Die Circulationsvorwärmer bieten sowohl bezüglich der Reinhaltung als auch bezüglich der Wärmeübertragung so grofse Vortheile, dafs man auch in Deutschland zur Anlage dieser Vorwärmer übergehen sollte, anstatt sich mit wenig wirksamen Aushülfsmitteln für die schlecht wirkenden offenen Vorwärmer zu begnügen.

Ueber continuirliche Saturation ist zu bemerken, dafs sich nach v. Lippmann[7]) das Camuset'sche Verfahren in Frankreich gut bewährt; nach Zscheye, Pütter und Lange sind in Körbisdorf, Eilenstedt und Niezýchowo ähnliche Verfahren mit sehr gutem Erfolge im Gange und die Alkalitäten lassen nichts zu wünschen übrig.

Gewisse Zersetzungen der Rübensäfte, welche insbesondere während der Auslaugung auf den Diffusionsbatterien fast allerwärts

[1]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 9, S. 74. — [2]) Deutsche Zuckerind. 1900, Nr. 28 und Blätter f. Zuckerrübenbau 1900, Nr. 17. — [3]) Böhm. Zeitschr. f. Zuckerind. **24**, 355 (1900). — [4]) Wochenschr. d. Centralver. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1900, S 318. — [5]) Centralbl. f. Zuckerind. 1900, S. 402 ff. und 420[b] ff. — [6]) Ibid. 1900, S. 949. — [7]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 9, S. 78.

mehr oder weniger stattfindet, versucht Heerma van Voos[1]) durch Fluorverbindungen (Fluorammonium) zu verhindern. Es empfiehlt sich, beim Auftreten oben erwähnter Störungen die Anwendung von 10 bis 15 g Fluorammonium pro Hektoliter Saftabzug auf den Diffuseur durch Zugabe des Salzes zu den frisch gefüllten Schnitzeln in allen den Fällen, in welchen bisher auf andere Weise die Gährung auf der Batterie sich nicht hindern liefs. Das Fluorammon ist leider für eine dauernde Anwendung im Fabrikbetriebe zu theuer.

Nach Zscheye[2]) ist die verhafste graue Farbe der Rohzucker, wie schon Herzfeld nachwies, eine Folge der Löslichkeit der Eisensalze in Zuckerkalklösung, weshalb es sich empfiehlt, in der zweiten Saturation bis 0,03 Proc. Kalkalkalität auszusaturiren, um den Zuckerkalk zu zersetzen und die Eisensalze wieder auszufällen. Sorgsamst ist aber hier wie in allen Stationen des Betriebes darauf zu achten, dafs die Säfte alkalisch, und zwar gegen Phenolphthaleïn alkalisch bleiben, da nur so gesunde, goldgelbe, alkalische Zucker erhalten werden; die Behandlung der Dünn- und Dicksäfte mit schwefliger Säure erfordert daher grofse Vorsicht, und die alkalische Reaction mufs stets erhalten oder durch Kalkzusatz (eventuell noch im Vacuum) wieder hergestellt werden. Dazu bemerkt der Referent λ in der Chemiker-Zeitung: Diese Warnung eines früheren Vorkämpfers der Schwefelung bis zur „deutlich saueren Reaction“ dürfte vielleicht manche Anhänger einer derartigen „Saftreinigung“ nachdenklich machen, um so mehr als, wie Zscheye selbst hervorhebt, die durch die schweflige Säure freigemachten organischen Säuren, sowie der Invertzucker und seine Zersetzungsproducte gleichfalls Eisen lösen und so zur Entstehung der „grauen“ Rohzucker beitragen, die auf Granulated, Krystallzucker u. dergl. nicht zu verarbeiten sind, weil man sie nicht weifs decken oder waschen kann. — Strandes bestätigt Zscheye's Ansichten und räth, nur mit Kalk und Kohlensäure zu arbeiten, dem Kalk aber durch Umrühren und Aufkochen Zeit und Gelegenheit zu wirklich reinigender Wirkung zu gewähren.

Den Verbleib gewisser Formen des Stickstoffs der Rübensäfte im Laufe der Verarbeitung hat Wendeler[3]) durch werthvolle Beiträge nachzuweisen versucht. Er behandelt neben dem Gesammtstickstoff das Albumin, Pepton und Propepton und zwar im Diffusionssafte, vor und nach der Scheidesaturation über Knochenkohle.

Chemie des Zuckers. Aus jahrelangen eingehenden Ver-

---

[1]) Wochenschr. d. Centralver. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1900, Nr. 37, S. 535. — [2]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 27, S. 239. — [3]) Wochenschr. d. Centralver. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1900, S. 459.

gleichsversuchen folgert Kovár[1]), dafs nur Scheibler's Alkohol-Extractionsmethode zur Bestimmung des Zuckers in der Rübe wirklich richtige Resultate giebt, da sie frei ist von den Fehlerquellen, die verursacht werden: 1. durch die wechselnde Menge des vorhandenen Quellungs- oder Colloidwassers, 2. durch die wechselnde ausfällende Kraft des Bleiessigs in alkoholischer und wässeriger Lösung. Bei der alkoholischen „Digestion" macht sich nur erstere Fehlerquelle geltend, und sie liefert (mit Alkohol von 90 Proc.) zwar immer zu niedrige Resultate, aber der Fehler ist im Mittel nur 0,10 (maximal 0,25 Proc.) und ziemlich gleichmäfsig. Bei der wässerigen Digestion Pellet's (heifse Digestion) treten aber beide Fehlerquellen auf, besonders da es, im Gegensatze zu Pellet's Angaben, „abnorme Rüben" und zwar ganze Jahrgänge derselben, thatsächlich giebt; dieses Verfahren ergiebt immer zu hohe Resultate, und zwar desto höhere, je abnormer die Vegetationsperioden waren. — Dieselben Beobachtungen (nämlich Abweichungen bei abnormen Rüben) machte Stift mit Krause's einfacher und bequemer Methode (heifse, wässerige Digestion des vierfachen Normalgewichts etc.), und deshalb ist nach seiner Meinung bei der Anwendung der wässerigen Digestion gröfsere als die jetzt meist übliche Vorsicht geboten.

Bezüglich der Bestimmung der Reinheit des Rübensaftes nach Krause sind Feldges[2]) und Schander[3]), welcher einen Punkt der Krause'schen Arbeitsvorschrift — die Zerkleinerung des Rübenmaterials betreffend — abzuändern vorschlägt, mit den Erfolgen sehr zufrieden.

Ueber eine schnelle annähernde Bestimmung des Reinheitsquotienten in Füllmasse und Syrup berichtet Rydlewski[4]). Er erhielt ebenso wie Mittelstädt nach der Weisberg'schen Methode zur Quotientbestimmung ganz zufriedenstellende Resultate. — Ebenso hat Molenda eine neue Methode veröffentlicht, welche wegen ihrer Einfachheit und raschen Durchführbarkeit auf ihre Zuverlässigkeit in der Praxis geprüft werden sollte.

Neue Studien über die Löslichkeit des Kalkes in Zuckerlösungen veröffentlicht Weisberg[5]). Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Calcium-, Eisen- und Kupfersalze hat Stolle[6]) angestellt.

Ueber den Einflufs der Temperatur auf die Löslichkeit des Zuckers in Lösungen von Nichtzucker hat Schukow[7]) eine eingehende Arbeit geliefert.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 19, S. 167. — [2]) Zeitschr. f. Zuckerind. 1900, S. 239. — [3]) Centralbl. f. Rübenzuckerind. 1900, S. 658[b]. — [4]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 38, S. 330. — [5]) Bulletin de la Société chim. de Paris 1900, p. 741 (Wochenschr. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1900, S. 346). — [6]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1900, S. 321. — [7]) Ibid. 1900, S. 291.

Melasse. Wohl[1]) hat an seinem Bleisaccharat-Entzuckerungsverfahren neue zweckentsprechende Abänderungen vorgenommen, so dafs das verbesserte Verfahren vielversprechende Resultate ergeben hat.

Interessant sind die Beobachtungen von Ramm und Mommsen[2]), dafs der Nichtzucker in der Melasse bei der Fütterung an Milchkühen wirksam ist. Ob hier die stickstoffhaltigen oder die stickstofffreien Stoffe (Pflanzensäuren) diese Reizwirkung ausüben, ist noch nicht festgestellt worden.

Sollte jetzt nicht nach den Kellner'schen Beobachtungen[3]) die Melasse mit den Trockenschnitzeln noch mehr als bisher geschätzt werden? Hoffentlich werden die Bestrebungen, die ganze Melasseproduction der Viehernährung dienstbar zu machen, allgemeine Anerkennung finden zum Vortheile der heimischen Production.

Allgemeines. Aus seinen Erfahrungen und Untersuchungen theilt Koydl[4]) mit, dafs die Lagerfestigkeit des Rohzuckers in hohem Grade von der Alkalität abhängt, kein Zucker sollte lieferbar sein, der nicht ausgesprochen alkalisch reagirt auf Lackmus und Phenolphtaleïn.

Dieselben Beobachtungen, welche jetzt in Oesterreich wegen der Verschlechterung der Qualität und damit auch der Haltbarkeit des Rohzuckers gemacht werden, sind in Deutschland schon seit einer Reihe von Jahren bemerklich geworden und v. Lippmann u. A. haben diese Uebelstände schon wiederholt besprochen, aber doch keine Aenderungen herbeiführen können. —

Die Rendementsberechnung[5]) wird nach dem neuen Beschlusse des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie neben anderen Bestimmungen am 1. Januar 1901 in Kraft treten und wird wie folgt ausgeführt. (Die Preisbasis versteht sich für reines erstes Product — Basis 88 Proc. Rendement). Die Ermittelung des Rendements findet in der Weise statt, dafs von der Polarisation des Zuckers der fünffache Aschengehalt in Abzug gebracht wird. Mit Anwendung eines Melasseentzuckerungsverfahrens — Saccharatverfahren und Osmose — gewonnene Producte erleiden einen Extraabzug von 1 Proc. Rendement — sofern sie bei der Anstellung nicht als solche bezeichnet sind. Die Titrageprocente werden auf- und absteigend mit $12^1/_2$ Pfg. für 50 kg verrechnet. Grade über 92 werden, wenn nichts Anderes vereinbart ist, nicht bezahlt. Bruchtheile von Graden werden nach Verhältnifs berechnet. Lieferungen unter 86 Grad auskommend, kann der Käufer

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 24, S. 214. — [2]) Milchztg. 1900, S. 433. — [3]) S. Capitel Agriculturchemie, S. 272. — [4]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 24, S. 214 nebst Anm. d. Ref. λ. — [5]) Magdeb. Ztg. 1900, 1. Beilage zu Nr. 651 und Deutsche Zuckerindustrie 1900, S. 1921 ff.

zurückweisen. — Zucker, welche 0,05 Proc. oder mehr Invertzucker zeigen, sind nicht als normale Lieferungswaare zu betrachten und hat der Käufer das Recht, solche zurückzuweisen. Versteht er sich aber zu deren Annahme, so ist er berechtigt, den Invertzucker fünf Mal von dem Rendement zu kürzen; Invertzucker unter 0,05 Proc. soll unberücksichtigt bleiben. Saure Reaction (Indicator Phenolphtaleïn) berechtigt zu einem Abzuge von 0,25 vom Rendement bei geringerem Invertgehalte als 0,05 Proc. Für diejenigen Quantitäten, welche in Folge der vorstehenden Bestimmungen vom Käufer zurückgewiesen werden, hat Verkäufer in lieferungsfähiger Waare Ersatz zu leisten.

Neue Vereinbarungen über die Alkalitätsbestimmung in Rohzucker finden sich in dem Versammlungsbericht der Handelschemiker vom 18. December 1900[1]).

Gröger[2]) kommt übereinstimmend mit Melichar, und entgegen Molenda, auf Grund höchst eingehender und umfangreicher Berechnungen und Untersuchungen zu dem Schlusse, dafs die Rübe am besten bei Erzeugung hochwerthigen Rohzuckers verwerthet wird. Die Besprechung der Rohzuckerverwerthung nach dem sogenannten Aschenrendement erweist abermals die Absurdität dieser Basis: für Zucker von gleichem Krystallgehalte und gleichem Quotienten des anhängenden Syrups bezahlt der Käufer ganz verschiedene Preise je nach dem Verhältnisse zwischen Asche und Organischem, A : O, und es ergeben sich dabei Differenzen von 1,1 bis 1,6 Proc.! Gleich hoch bezahlte Zucker können um 0,2 bis 0,4 Proc. im Nichtzuckergehalte, 0,3 bis 0,7 Proc. in der Polarisation, und 0,7 bis 2,2 Proc. im Krystallgehalte differiren; der anhaftende Syrup ist aufserdem in Wirklichkeit desto weniger werth, je ungünstiger A : O sich stellt. Im Grofsen und Ganzen wird dieses Verhältnifs bei den Rohzuckern allmählich immer ungünstiger, wenngleich im Einzelnen die Arbeitsweisen und die Rübenqualitäten von erheblichem Einflusse sind. Es ist daher gerechtfertigt und nothwendig, das Aschenrendement durch ein Nichtzuckerrendement zu ersetzen, das den Gesammtnichtzucker berücksichtigt; auf Grund des von ihm untersuchten Materials leitet Gröger als derzeit bestehendes Durchschnittsverhältnifs für A : O = 1 : 1,4 ab, woraus sich als Nichtzucker der Factor 2,1 ergäbe.

Nach Claasen[3]) bietet in Rübenzuckerfabriken eine Ueberhitzung des Kesseldampfes keine Vortheile, die nicht in billigerer Weise als durch Vermehrung der Dampfkessel erreicht werden könnte; er führt ferner aus, dafs eine Ueberhitzung des Heiz-

[1]) Die Deutsche Zuckerindustrie 1900, S. 1923, 1924, 1925. — [2]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 13, S. 115. — [3]) Wochenschr. d. Centralver. f. Rübenzuckerind. Oesterr.-Ung. 1900, S. 696.

dampfes der Verdampf- und Anwärmeapparate, selbst wenn sie nur ganz gering ist, deren Leistung in hohem Maſse herabsetzt, ohne sonstige Vortheile zu bieten.

Wirthschaftliches. Nach fünfjährigen Verhandlungen ist endlich die Vereinigung der Zuckerfabriken und Raffinerien (das Cartel) zu Stande gekommen, welches den Zuckerpreisen die für das Gedeihen der Industrie und Landwirthschaft nothwendige Gleichmäſsigkeit ertheilen soll. Es steht nach den günstigen Ergebnissen des ersten Jahres zu hoffen, daſs der gewünschte Zweck ohne eine zu erhebliche Belastung der Consumenten erreicht wird.

---

2. Stärkefabrikation.

Landwirthschaftliches. Durch vorwiegend sonniges und heiteres Wetter im August und September waren die herrschenden Witterungsverhältnisse des Jahres 1898 besonders geeignet, einen günstigen Einfluſs auf die Stärkeerzeugung auszuüben. Dementsprechend war der Stärkegehalt der Kartoffeln ein auſserordentlich hoher und, wie die bei der Besprechung der Erträge gegebene Zusammenstellung der durchschnittlichen Stärkegehalte zeigt, mit 20,6 Proc. der höchste, der seit Beginn dieser Versuche gefunden wurde [1]).

Durch die auch im Spätsommer vielfach herrschende kühle, regnerische und trübe Witterung war das Jahr 1899 bei Weitem nicht so geeignet, stärkereiche Kartoffeln zu erzeugen, als sein Vorgänger. Dementsprechend blieb der durchschnittliche Stärkegehalt der 1899 angebauten Sorten, wie die gelegentlich der Besprechung der Erträge gegebene Zusammenstellung zeigt, mit 18,9 Proc. um 1,7 Proc. hinter demjenigen von 1898 zurück [2]). — Ausgeführte Phosphorsäuredüngungsversuche ergaben, daſs die Ertragsfähigkeit der Kartoffeln durch eine zu hohe Phosphorsäuregabe gelegentlich sehr beeinträchtigt werden kann, es scheinen sich aber die verschiedenen Kartoffelsorten einer solchen Schädigung gegenüber sehr verschieden zu verhalten. Die Depression des Stärkegehaltes war, wie Eckenbrecher [3]) weiter ausführt, eine sehr verschiedene und zeigte auch bezüglich der einzelnen Sorten auf den verschiedenen Versuchsfeldern wenig Uebereinstimmung.

Pfeiffer [4]) wendet sich in seiner Arbeit „über die Wirkung verschiedener Kalisalze auf die Zusammensetzung und den Ertrag

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Ergänzungsheft I, S. 28. — [2]) Ibid. 1900, Ergänzungsheft I, S. 26. — [3]) Ibid. 1899, Ergänzungsheft I, S. 40 ff. — [4]) Chem. Centralbl. 1900, II, S. 1038.

der Kartoffeln“ gegen die Behauptung Sjollema's, dafs Chlorkalium, -natrium und -magnesium sich annähernd gleich schädlich für das Wachsthum der Kartoffelpflanze verhalten. Wenn man berücksichtigt, dafs bei Felddüngungsversuchen der absolute Stärkeertrag den entscheidenden Factor bildet, lassen sich die Resultate Sjollema's eher für eine Stütze seiner (Pfeiffer's) früher geäufserten Anschauungen verwenden, denn es ergiebt sich wohl die schädigende Einwirkung des Chlormagnesiums, während Chlorkalium zwar nicht so günstig wirkt wie Kaliumsulfat, aber doch die Ernteerträge in den meisten Fällen erhöht. Pfeiffer hält auch die Züchtung von Kartoffelsorten, welche an gröfsere Chlormengen gewöhnt werden können, für möglich und glaubt, dafs die Schädigung weit mehr durch die einzelnen Sorten als durch die reichliche Chlorzufuhr bedingt wird.

Bäfsler's exacte Versuchsergebnisse [1]) haben gezeigt, dafs die Hoffnung, in dem Chlorkalisalz (40 Proc.) über einen werthvollen Kalidünger gerade für den so wichtigen Kartoffelbau zu verfügen, eine berechtigte ist. Der procentische Stärkegehalt der Kartoffeln wird zwar erniedrigt, aber doch nur innerhalb mäfsiger Grenzen, dagegen der absolute Ertrag bedeutend erhöht.

Den Einflufs von Form, Gröfse und Stärkegehalt der Saatkartoffeln auf den Ernteertrag prüfte Fischer [2]) und fand:

1. Es ist entschieden vortheilhafter, nur die gröfseren Knollen als Saatgut zu verwenden, namentlich wenn fortgesetzt gröfsere gewählt werden.
2. Die regelmäfsige Verwendung kleinerer Saatknollen führt zu steigender Herabminderung des Ertrages, eventuell zur Steigerung des Stärkegehaltes. Daher ist der sogenannte Abbau zu erklären.
3. Die gröfsten Ertragssteigerungen können erzielt werden durch fortgesetzte Verwendung grofser, langer, stärkeärmerer Saatknollen, zugleich wird die Ansatzfähigkeit dadurch gebessert. Düngung ist natürlich erforderlich.

Nachlassende Sorten können wieder gehoben werden.

Weitere Kartoffelzüchtungs- und Anbauversuche Fischer's [3]) ergaben, dafs eine Vererbung im Stärkegehalte erfolgt, sofern wiederholt eine Auswahl nach wirklicher Stärke in Verbindung mit der entsprechenden Form der Mutterknollen bewirkt wurde. Für die Praxis ergiebt sich der Hinweis, dafs nur die sehr grofsen Knollen (etwa von 100 g Gewicht aufwärts) geschnitten werden sollten, so dafs die Hälften noch reichlich mittelgrofsen Knollen im Gewichte mindestens gleichkommen.

---

[1]) Illustr. landw. Ztg. 1900, S. 329. — [2]) Biedermann's Centralbl. 1900, S. 614. — [3]) Blätter f. Hopfenbau etc. 1900, S. 71, 73.

Fischer's Ermittelungen sollen ferner schliefsen lassen, dafs plattrunde Knollen die stärkereichste, aber quantitativ geringste Ernte erzeugen, während die cylindrisch-länglichen Knollen eine stärkeärmere Nachkommenschaft von mehr „massenwüchsigem Charakter" geben. Bei der Auswahl des Saatgutes komme es also nicht allein auf die Gröfse der Knollen, sondern auch auf deren Form und Stärkegehalt an. Dagegen wendet sich Paulsen. Die Form ob rund oder lang sei Sorteneigenschaft und könne nicht ausschlaggebend sein. Obgleich er zur Fortpflanzung sämmtlicher Sorten die besten und gröfsten Knollen (ohne Berücksichtigung der Form) ausgewählt habe, sei es ihm nie gelungen, das Ertragsvermögen einer Sorte dauernd auf der Höhe zu erhalten oder gar zu steigern. Die Ursache für den Abbau der Sorten sei die mit dem Altern derselben zunehmende Empfindlichkeit gegen die Phytophthorafäule. — Diese Ausführungen sind die Anschauungen der erfahrensten Züchterkreise, und deshalb scheinen die diesbezüglichen Fischer'schen Schlufsfolgerungen mindestens verfrüht zu sein; die Möglichkeit jedoch, dafs die Form der Knollen für die Production von Bedeutung sein kann, hält auch Remy für wahrscheinlich.

Aus Fruhwirth's[1]) gesammeltem Versuchsmaterial sind bezüglich der gegenseitigen Beziehungen einzelner Eigenschaften bei Kartoffelpflanzen werthvolle Beobachtungen zu entnehmen, die dem Züchter von Bedeutung sein können.

Fabrikation. Ueber „Wissenschaftliche und technische Arbeiten und Fortschritte" berichtet Saare[2]) auf der Generalversammlung (15. Febr. 1900) des Vereins der Stärke-Interessenten Deutschlands. Daraus sei Folgendes entnommen:

Mit neun verschiedenen Kartoffelsorten wurden Ausbeuteversuche gemacht. — Im Betriebe hat sich in einer Stärkefabrik bei einer täglichen Verarbeitung von 600 Ctr. Kartoffeln die Uhland'sche Kegelmühle gut bewährt; das Reibsel war schwartenfrei und fein. Die Mehrausbeute wurde auf 3 Proc. geschätzt. Der Mehrverbrauch an Kraft stellte sich auf etwa 2 bis 3 PS. — Engelkens-Groningen wurde ein Apparat zur Abscheidung des Fruchtwassers aus Kartoffelreibsel behufs Gewinnung von Eiweifsstoffen patentirt. Bewährt sich der Apparat, so ist damit die Frage der schnellen Trennung von Stärke und Fruchtwasser gelöst.

Von Fischer-Karstädt wurde eine Trockenvorrichtung eingeführt, um ein schnelles und zerkrümelndes Trocknen zu erreichen unter Vermeidung einer Stärkemühle. Die auf einem Vortrockner getrocknete centrifugirte Stärke wird durch ein Tuch ohne Ende

[1]) Fühling 1900, Heft 2 und 5. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Ergänzungsheft II und Chem.-Ztg. 1900, S. 16, 157, 158.

unter dem Mantel einer grofsen geheizten Walze durchgeführt und dabei zerkleinert und getrocknet. — Eine Vorrichtung zur Herstellung von Kartoffelwalzmehl nach Baumgarten und Reinle-Wien, ein Dauerpräparat, wurde in Oesterreich patentirt. Danach werden in einem Stampfwerke zerkleinerte gekochte Kartoffeln zwischen gelochten Blechen und daranstofsenden Walzen hindurchgezogen, so dafs sich Schalen und Brei trennen. Zwischen geheizten Walzen wird der Brei hindurchgedrückt, in dünnen Schichten getrocknet und zwischen Siebplatten und Zerkleinerungswalzen gepulvert. — Aus Amerika wurde Saare mitgetheilt, dafs zur Zeit in Florida schon drei Cassava[1])-Stärkefabriken arbeiten, welche circa 4000 Meter-Centner Stärke produciren können und im nächsten Jahre das Vierfache erzeugen sollen. Die Cassava-Stärke hat das äufsere Aussehen der Kartoffelstärke, ohne den eigenthümlichen Geruch derselben zu besitzen, und soll sich gut zu Dextrin verarbeiten lassen. — Im westlichen Amerika blüht dagegen die Kartoffelstärkeindustrie auf. Es wird daselbst auch Dextrin dargestellt. —

Siemens u. Halske haben sich ein neues Verfahren zur Herstellung geruchloser löslicher Kartoffelstärke vermittelst Aufschliefsens durch bestimmte Mengen Salpetersäure und freien Chlor patentiren lassen (D. R.-P. 103399, Classe 89).

Von Saare[2]) wurde eine neue Methode zur Bestimmung des Endpunktes der Dextrinröstung im Betriebe eingeführt.

Ein ungewöhnlich reiner und süfser Syrup soll nach Malinsky[3]) beim Syrupkochen mit Flufssäure gewonnen werden. Auf 100 kg Stärke verwendet man $^1/_2$ kg 50proc. Flufssäure oder 1 kg 20proc.; die Neutralisation geschieht mit kohlensaurem Kalk. Eine einmalige Filtration soll genügen und beim Eindicken sollen sich keine Ausscheidungen mehr zeigen.

Um den unangenehmen Dextringeruch beim Syrupkochen zu beseitigen, wurden in der Praxis folgende Versuche gemacht: Durch einen Rauchfang wurden die aus dem Converter aufsteigenden Dämpfe in den Fabrikschornstein geleitet. Der Geruch wurde dann nicht mehr wahrgenommen.

Ueber Trübungen bezw. Blauwerden von Stärkesyrupen liegen neuere Beobachtungen vor. Mit Salz- oder Schwefelsäure gekochter Syrup wurde blau oder trübe, wenn die Neutralisation statt mit Kreide allein auch mit Soda ausgeführt wurde: das Betriebswasser war eisenhaltig. Wichtig scheint beim Filtriren der Syrupe über Filterkohle zu sein, dafs die Kohle frisch und

[1]) Cassava-Stärke stammt aus den Wurzelknollen zweier Pflanzen aus der Familie der Ricineen (Westindien, Südamerika, besonders Brasilien). — [2]) Chem.-Ztg. 16, 158 (1900). — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Ergänzungsheft II, S. 5

porös ist, da dann trübe Syrupe klar laufen; bei gebrauchter Kohle ist dies nicht der Fall.

Durch Ausbeuteversuche von Saare und Parow[1]) ist gezeigt worden, dafs die Verluste in der Pülpe relativ gering sind. — Weitere Versuche gingen darauf hinaus, die gewonnene Stärke in erstes Product und in Nachproduct zu trennen. Das war auf dem Wege des Abschlämmens, wie es in der Fabrikation im Grofsen gewöhnlich geschieht, nicht möglich, weil sie mit kleinen Mengen arbeiten mufsten, um quantitativ arbeiten zu können, und es war daher in der Form ausgeführt worden, dafs die Stärkemilch eine Stunde lang absitzen gelassen wurde, dann das überstehende Fruchtwasser abgezogen wurde, und was sich dann abgesetzt hatte, war erstes Product, was sich aus dem abgelassenen Fruchtwasser ausschied, zweites Product. Hierbei zeigte sich ein recht erheblicher Unterschied zwischen den geprüften Sorten, so dafs die angewandte neue Methode einen Anhalt geben kann, ob eine neue Kartoffelsorte für die Stärkefabrikation geeignet ist oder nicht.

In Nr. 25 von „Uhland's Wochenschrift für Industrie und Technik“ wird über die Gewinnung von Stärke mittelst Gährung nach dem Russ. Priv. 1198 vom 12. April 1898, S. Benni[2]) berichtet: „Die gewaschenen und zerschnittenen Kartoffeln werden in Pfannen mit Wasser übergossen, vollständig bedeckt, auf 35° C. erwärmt und die Gährung mit einer Reincultur von Buttersäurebacterien hervorgerufen. Wenn die Gährung regelmäfsig vor sich geht, dient die erhaltene Masse, resp. das überstehende Fruchtwasser, als Ferment im weiteren Betriebe und wird in kleinen Mengen zu den behandelten Kartoffeln zugesetzt. Vier bis acht Tage nach dem Erregerzusatze scheidet sich die ganze Stärke ab und sinkt nieder, man hebt sie heraus und trocknet sie auf gewöhnliche Weise.“ Dieses Verfahren soll jedoch viel zu umständlich und zeitraubend und zu wenig nutzbringend sein. Zugleich weist der Referent der Spiritus-Zeitung darauf hin, dafs Saare bereits 1900 über die Gewinnung von Stärke mittelst Gährung eingehend berichtet hat, und führt die Stelle aus dem damaligen Berichte an.

Eine Zugabe von Staubzucker zu der in der Centrifuge abgeschleuderten Stärke, welche nachher getrocknet und geprefst wird, erhöht die Zertheilbarkeit der Stärke im Wasser (D. R.-P. Oppel[3]).

Brueder & Co.[4]) in Arches (Frankreich) haben sich ein Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leim aus Stärke patentiren lassen, wonach die Stärke mit Alkalihypochlorit behandelt wird.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Ergänzungsheft II, S. 5. — [2]) Ibid. 1900, 30, 276. — [3]) Chem. Centralbl. 1900, I, S. 1150. — [4]) Ibid. 1900, II, S. 1144.

Analyse. Zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln haben Baumert und Bode[1]) ein neues Verfahren ausgearbeitet und ihre Arbeitsweise eingehend beschrieben. Bezeichnet man nach den Angaben mit

f das Gewicht der frischen Kartoffeln,
l das Gewicht der daraus erhaltenen lufttrockenen Substanz,
v den durch das Glühen des Asbests bewirkten Gewichtsverlust,

so findet man den Procentgehalt der Kartoffeln an wahrer Stärke (s) nach der Formel:

$$s = \frac{100\,(v \times 1{,}1)}{0{,}3} \cdot \frac{l}{f}.$$

Die Verfasser hoffen in einer folgenden Mittheilung auf Grund noch nicht abgeschlossener Versuche über ein einfacheres und daher auch für die Praxis der Stärkefabrikation geeignetes Verfahren zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffeln berichten zu können.

Wird nach Gianturco[2]) Stärke in Wasser suspendirt, mit einem bestimmten Volumen einer titrirten Alaunlösung versetzt und dann durch überschüssiges Ammoniak das Aluminium als Hydrat niedergeschlagen, so wird die Stärke von dem Aluminiumhydroxyd mitgerissen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird gewogen und die Differenz zwischen dem gefundenen Gewichte und dem bekannten Gewichte des Aluminiumhydroxyds ist das Gewicht der Stärke. Durch Glühen erhält man als Rückstand: Aluminiumoxyd + Asche der Stärke. — Nach Gianturco sind die Ergebnisse besser als bei anderen Bestimmungsmethoden.

---

3. Bierbrauerei.

C. Lintner †. Am 14. Januar 1900 starb in München im 72. Lebensjahre ein Mann, welcher als einer der Ersten sein Leben der wissenschaftlichen Erforschung des Brauprocesses gewidmet und zugleich die Ergebnisse dieser Forschung in den Dienst der Praxis gestellt hat. C. Lintner war seit 1863 Director der bayrischen landwirthschaftlichen Centralschule und des Staatsgutes Weihenstephan, und hat sowohl literarisch als durch vielfache Vorträge eine weitgehende Thätigkeit entwickelt. Besonders hervorgehoben sei sein in Braunschweig 1875 erschienenes Lehrbuch der Brauerei.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1074, 1111. — [2]) Chem.-Ztg. 60, 208, Rep. 24.

Landwirthschaftliches. Ueber die Mittel, auf leichteren Böden stickstoffarme Braugersten zu erzielen, äufsert sich Remy[1]). Nach seinen Beobachtungen setzt die Kalidüngung den Eiweifsgehalt nur herab, wenn sie zugleich die Entwickelung und Production fördert. Ebenso verhält es sich mit der Phosphorsäuredüngung, mit der Magnesia und ähnlich mit dem Vegetationsfactor „Wasser“. Alle diese Erscheinungen sind Consequenzen eines einzigen physiologischen Gesetzes, des Gesetzes von Optimum, dem zu Folge ein gegebener Vegetationsfactor von den Pflanzen zu um so höherer Production benutzt wird, je mehr alle übrigen Factoren im Optimum gegeben werden. — Je häufiger und tiefer Dürrperioden störend in die Entwickelung der Gerste eingreifen, um so schwieriger wird es, edle, eiweifsarme Gersten zu erzeugen. Alle Hülfsmittel, welche diesen Zweck verfolgen, haben unter den in Rede stehenden Voraussetzungen im letzten Grunde auf die Sicherstellung des pflanzlichen Wasserbedarfs (durch tiefe Bodenbearbeitung vor dem Winter) abzuzielen. Ferner ist eine rationelle Düngung, d. i. die Zuführung jener Nährstoffe, die nothwendig sind, um maximale Ernten zu erzielen, ein vorzügliches Mittel, um die Pflanze zu einer haushälterischen Wasserverwendung zu befähigen. Die zweite Gruppe der Mittel, den Eiweifsgehalt herabzusetzen, ist gegeben in einer richtigen Stickstoffernährung der Pflanzen. Ein gut ausgebildetes Korn ist ein grundlegendes Qualitätskriterium für Braugerste, der Stickstoffgehalt der Ernte ist unter gegebenen Düngungs- und Standortsverhältnissen der Ertragshöhe umgekehrt proportional. Eiweifsarme Gersten sind also um so sicherer zu erzielen, je mehr wir die Erträge ohne Steigerung der Stickstoffzufuhr zu heben vermögen. Die Ausdehnung und Verbesserung des Braugerstenbaues auf leichten Böden unter unserem Klima ist nach Remy vor allen Dingen eine Wasserfrage. In dem Mafse, als es gelingt, die Gersten durch geeignete Cultur, durch richtige Sortenwahl und zielbewufste Sortenverbesserung auch auf den leichten Böden gegen Entwickelungsstörungen durch Wassermangel zu schützen, kommen wir dem Ziele, auch hier edle und eiweifsarme Gersten zu bauen, näher.

Ferner versuchte Remy[2]) den Einflufs der Jahreswitterung mit der Beschaffenheit der Gersten in Einklang zu bringen. Aus seiner Zusammenstellung waren jedoch nur ganz allgemeine bekannte Aufschlüsse zu erhalten, so dafs wir nicht näher darauf einzugehen brauchen.

Nach Kukla[3]) sind die Differenzen zwischen den Eiweifs-

---

[1]) Blätter f. Hopfen etc. 1900, S. 51 ff. — [2]) Ibid. 1900, S. 393 ff. — [3]) Ibid. 1900, S. 486.

stoffen als Kriterium für den Gebrauchswerth der Braugersten viel wichtiger wie der in seiner Bedeutung vielfach überschätzte Gesammteiweifsgehalt, der innerhalb ziemlich weiter Grenzen einen nennenswerthen Einflufs auf den Brauwerth überhaupt nicht ausüben soll. Kukla glaubt nach seinen Beobachtungen besonderen Werth auf den Gehalt der Gerste an löslichen und gerinnbaren Eiweifsstoffen, sowie auf das Mengenverhältnifs beider legen zu müssen. Je geringer der Gehalt an löslichem Eiweifs, je gröfser der auf das coagulirbare Eiweifs entfallende Antheil ist, eine um so günstigere Beurtheilung soll die Gerste als Braumalzfrucht verdienen. Ob sich diese Ansicht Kukla's bestätigt, werden die Urtheile aus der Praxis ergeben.

Remy's und Englisch's [1]) physiologischen Studien an der Hopfenpflanze entnehmen wir: Vor allen Dingen ist der langsam beginnenden, allmählich an Intensität zunehmenden und langandauernden Nährstoffaufnahme des Hopfens durch vorwiegende Anwendung der allmählich wirkenden organischen Stickstoffdünger Rechnung getragen worden, während der Chilesalpeter sich unter den Hopfenpflanzern wenig Anhänger erworben hat. Dennoch kann auch dieser treffliche Dienste leisten. Die Kali- und Phosphorsäuredüngung braucht nicht so ängstlich dem Verlaufe der Nahrungsaufnahme angepafst zu werden wie die Stickstoffversorgung.

Der gefundene, sehr bedeutende Kalk- und Magnesiaentzug durch den Hopfen läfst es vielleicht rathsam erscheinen, der ausreichenden Kalk- und Magnesiaversorgung, insbesondere auf den an diesen Stoffen armen Böden, erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden [2]).

Da an der thatsächlichen Entleerung der oberirdischen Hopfenorgane vor ihrem Absterben nach dem übereinstimmenden Ergebnisse sämmtlicher drei Versuche von Remy und Englisch [3]) wohl nicht zu zweifeln ist, so ist die in der Praxis allgemein verbreitete Anschauung, dafs zur Zeit der Hopfenreife abgeschnittene Hopfen ein gröfseres Düngebedürfnifs besitzen als Pflanzen, deren Blätter und Reben am Stocke absterben, oder dafs letztere bei spärlicher Düngerzufuhr bezüglich der Nahrungsversorgung einen Vorsprung vor dem ersteren haben, durchaus begründet. Der Düngerbedarf der Hopfenanlage wird durch das Abschneiden der Reben bei der Pflücke bedeutend (um die Hälfte) gesteigert. Auch eine Mehrausfuhr an Kalk und Magnesia dürfte in den alten Blättern, wiewohl diese kalk- und magnesiareicher sind als grüne, nicht stattfinden, da ein erheblicher Theil beim Blattabfall wieder

[1]) Blätter f. Hopfen etc. 1900, S. 471. — [2]) Ibid. 1900, S. 471. — [3]) Ibid. 1901, S. 18.

in den Boden zurückkehrt. Selbstverständlich soll aus den Ergebnissen der Versuche durchaus nicht ohne Weiteres auf die Zweckmäfsigkeit des Belassens der Hopfenrebe am Stock bis zum Absterben geschlossen werden, denn es sind hierbei noch andere Gesichtspunkte zu beobachten.

Nach Wahl [1]) ist es wahrscheinlich, dafs der eigenthümliche, als Knoblauchsaroma bezeichnete Geruch des Hopfens nicht auf der Entwickelung von Senföl beruht. Dafs aber Schwefelverbindungen die Ursache des Geruches sind, ist nach dem Vorkommen von Schwefelverbindungen in ätherischem Hopfenöl wohl anzunehmen.

Ueber die Existenz eines Hopfenalkaloides waren bis jetzt die Ansichten getheilt, deshalb unternahmen Hantke und Kremer [2]), den Hopfen auf das Vorhandensein eines solchen zu untersuchen. Ein flüchtiges Alkaloid konnte vorläufig nicht gefunden werden, es gelang jedoch, ein nicht flüchtiges Alkaloid, wenn auch nicht ganz rein, zu erhalten. Nach den Untersuchungsergebnissen kann nur im Samen ein Alkaloid als sicher angenommen werden, während die Doldenblätter und das Lupulin frei von einem solchen sind. Für den Brauer ergiebt sich daraus die Lehre, nur samenfreien Hopfen, der in den sonstigen Eigenschaften auch besser bewerthet wird, zu gebrauchen, denn samenhaltiger Hopfen enthält, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, das narkotische Gift, welches die Bekömmlichkeit des Bieres beeinträchtigen kann.

Barth [3]) veröffentlicht seine eingehenden chemischen Studien über die Bitterstoffe des Hopfens (im Lupulin oder Hopfenmehl); wir verweisen auf das Original, da wir hier nicht näher darauf eingehen können. — Gewisse beim Hopfenpflücken vorgekommene Erkrankungen hat man auf die giftigen Eigenschaften des Hopfenmehles zurückgeführt. Dafs im Hopfen giftige Substanzen vorhanden sind oder doch vorhanden sein können, geht aus der (von Velich) ausführlich besprochenen Arbeit Dreser's hervor. Auch nach Velich [4]) ist es klar, dafs die Hopfenbittersäure (isolirt aus Hopfenmehl mit Ligroin) giftige Eigenschaften hat. Gleichzeitig sieht man jedoch nach den Versuchsergebnissen, dafs sich Vergiftungserscheinungen bei Warmblütern nur nach der directen Injection der erwähnten Säure in die Blutbahn einstellen, dagegen bei Einführung in das Verdauungssystem vollkommen ausbleiben.

In Erwägung dieser Thatsachen mufs man daher beim Genusse des Bieres die schädliche Einwirkung dieser Säure auf den

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1900, S. 471. — [2]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 35, S. 303. — [3]) Zeitschr. fürs gesammte Brauwesen 1900, Nr. 23, S. 509. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei 1900, S. 17.

menschlichen Organismus schon a priori verneinen. Ueber etwaige Unterschiede in der Wirkung der beiden, in neuerer Zeit von Lintner und Hayduck unterschiedenen Hopfenbittersäuren, sowie über die Giftwirkungen der in den Hopfensamen vorkommenden Alkaloide liegen bis jetzt keine experimentellen Untersuchungen vor.

Einer amerikanischen Zusammenstellung[1]) zufolge beträgt die Hopfenanbaufläche der ganzen Erde rund etwa 106 000 ha. Hiervon entfallen auf

Deutschland	40 000 ha
England	22 000 „
Amerika	21 800 „
Oesterreich	14 800 „
Frankreich	2 800 „
Andere Länder	4 600 „
	106 000 ha.

Deutschland ist sonach im Hopfenbau das führende Land der Erde, ihm folgt in weiter Entfernung England, an dritter Stelle kommen die „Vereinigten Staaten von Amerika“, an vierter Stelle „Oesterreich“. Hierbei darf allerdings nicht übersehen werden, dafs der Hopfenertrag in dem westlichen Productionsgebiete von Amerika 13 Doppelcentner pro Hectar beträgt und in Deutschland dagegen nur rund 6 Doppelcentner angenommen werden. Die Hopfenproduction in den Vereinigten Staaten ist mithin eine weit gröfsere, als es nach der angegebenen Fläche den Anschein hat.

Für das laufende Jahr wird die Hopfenernte in den Vereinigten Staaten auf 194 400 Doppelcentner geschätzt, wovon ein erheblicher Theil nach Grofsbritannien exportirt wird.

Literatur. In einer Broschüre hat Mertens[2]) über den „Hopfenbau in der Altmark“ berichtet und darin viel Interessantes aus alter und neuer Zeit über den Anbau dieser geschätzten Pflanze gebracht.

Wasser. Auf die Verwendbarkeit für Brauereizwecke hat Hanow[3]) 42 Wasserproben untersucht und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Als wünschenswerth für Brauzwecke bezeichnet er (wie bei Trinkwasser) einen Trockenrückstand von etwa 50 g für den Hektoliter Wasser an, doch soll derselbe nicht ausschliefslich aus kohlensauren Salzen bestehen, besonders für helle Biere. Die Brauwässer der Pilsener Brauereien haben 12 bis 18 g Rückstand mit 2,4 bis 6,7 g Gyps, 0,1 bis 5,7 g kohlen-

[1]) Braunschw. landw. Ztg. 1900, Nr. 1, S. 3. — [2]) Wochenschr. f. Brauerei 1900, Nr. 40, S. 599. — [3]) Chem. Centralbl. 1900, II, S. 600, 601.

saurem Kalk, 4,2 bis 5,9 g Magnesiumsalzen, während Chloride fast fehlen. — Dortmunder Brauwässer haben 60 bis 100 g Rückstand mit 20 bis 40 g Gyps, 30 bis 45 g kohlensaurem Kalk, 3 bis 8,8 g Magnesiumsalzen, 2,5 bis 11 g Kochsalz. Das Verhältnifs von Magnesium- zu Calciumsalzen ist hier 1 : 7 gegen 1 : 2 in Pilsen und 1 : 3 in München. Die Münchener Brauwässer haben 28,5 bis 112 g Rückstand, 20 bis 40 g Gyps, 30 bis 45 g kohlensauren Kalk, 0 bis 21 g Magnesiumsalze, Kochsalz gering. Bei einzelnen Wässern fehlt aber Gyps vollständig.

Durch die Arbeiten von Kusserow und Koenig ist bestätigt worden, dafs mit steigendem Kochsalz im Maischwasser die Extractausbeute zurückgeht, die Verzuckerung verzögert und die Vergährung gehemmt wurde, und sich auch bei der Mälzerei Störungen zeigen. Ein steigender Gypsgehalt beeinflufst weder die Extractausbeute, noch die Verzuckerung; zu hoch jedoch scheint er gährungshemmend zu wirken und Glutintrübung zu veranlassen. Mit zunehmendem kohlensauren Kalk wird die Verzuckerung unvollkommener, die Vergährung aber günstiger. Durch steigende Mengen von kohlensaurer Magnesia wird die Extractausbeute erniedrigt, die Verzuckerung verlangsamt, die Lösung der Eiweifsstoffe ungünstig beeinflufst, dagegen die Schaumhaltigkeit begünstigt. Viel kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia bewirken bei gleichzeitigem Gypsmangel ein Dunkelwerden der Würzen. (Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.)

Die Verwendung des Wassers in den Brauereien ist eine sehr mannigfache, und bei jeder derselben sind andere Gesichtspunkte geltend. So kann z. B. ein Wasser, welches zur Herstellung dunkler Biere ausgezeichnet geeignet ist, nicht zur Erzeugung heller Biere brauchbar sein. Auch kann ein seiner chemischen Zusammensetzung nach gutes Brauwasser durch seinen Gehalt an schädlichen Organismen zum Hefewaschen und Gefäfsespülen durchaus unbrauchbar sein; darüber kann und soll neben der chemischen Untersuchung des Wassers die biologische Untersuchung Aufklärung geben. Endlich kann ein zu allen sonstigen Brauzwecken brauchbares Wasser wegen seiner hohen Härte und seines hohen Gypsgehaltes zum Kesselspeisen minderwerthig sein [1]).

Mälzerei. Vergleichende Vermälzungen, von Luff [2]) auf kalter und warmer Tenne ausgeführt, wobei der Einflufs der Keimdauer auf den Mälzungsschwand (früher durch Laboratoriumsversuch schon gefunden) beobachtet wurde, ergaben, dafs bei höherer Temperatur der Tenne bezw. des Haufens, die eben noth-

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 1900, Nr. 32, S. 489 ff. — [2]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 26, S. 232.

gedrungen auch eine lebhaftere Verathmung und Oxydation zur Folge hatte, auch bei dünnster Haufenführung der Schwand nicht verringert wurde, und dafs sich die günstigen Resultate der Probemälzungen im Kleinen voll und ganz auch im Betriebe erzielen lassen, wenn man bei entsprechender Haufenführung für niedrige Temperatur der Tenne sorgt. Für die Praxis könnte es nach Luff's Versuchen wohl als feststehend betrachtet werden, dafs bei neuntägiger Keimdauer auf etwa 7,5° C. kalten Tennen ein vorzüglich gelöstes Malz mit nur 10 Proc. Schwand der Trockensubstanz zu erzielen ist. Es fragt sich allerdings, ob die vermehrten Kosten der Tennenkühlung durch die Mehrproduction an Malz aufgewogen werden oder nicht.

Eine Wintergerste, die versuchsweise im Grofsen vermälzt wurde, lieferte nach Schönfeld[1]) bei zweitägiger Weiche und neuntägiger Keimdauer ein ausgezeichnet gelöstes Grünmalz. Das Darrmalz hatte 76,1 Proc. Extracttrockensubstanz und ein Hektolitergewicht von 51,3 kg. Das daraus erzeugte Bier war in jeder Beziehung zufriedenstellend. Namentlich wird die Herstellung von Bier nach dem Kurzmaisch- oder nach Infusionsverfahren gelingen.

Versuche von Bleisch[2]) beweisen, dafs eine aufserhalb der Fehlergrenze liegende Erniedrigung des Hektolitergewichtes bei steigendem Wassergehalte entgegen den diesbezüglichen Killmayer'schen Beobachtungen (mit steigendem Wassergehalte soll das Hektolitergewicht fallen) nicht constatirt werden konnte. In den meisten Fällen wurde mehr oder weniger eine Erhöhung des Hektolitergewichtes beobachtet. Eine Gesetzmäfsigkeit des Verhaltens des Hektolitergewichtes bei steigendem Wassergehalte war nicht festzustellen. Hartes Malz blieb bei steigendem Wassergehalte ziemlich constant im Hektolitergewichte, während bei mürbem Malze eine Erhöhung eintrat.

Ehrich[3]) schlägt vor, bei jeder Hektolitergewichtsangabe zugleich mit anzugeben, nach welchem Systeme die Bestimmung ausgeführt wurde. Nach seinem Versuche zeigte die Hauber'sche Waage mit der Normal-Reichswaage sehr gute Uebereinstimmung, während die Brauer'sche Waage meist um $^1/_2$ kg zu wenig angab. Im 100 ccm-Gefäfse wurden sehr viel geringere Werthe gefunden.

Sudhausarbeit. Michel[4]) berichtet über Versuche, die behufs Vereinfachung der bisherigen bayerischen Dreimaischmethode

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 5, S. 43. — [2]) Ibid. 1900, Rep. 32, S. 279. — [3]) Ibid. 1900, Rep. 5, S. 43. — [4]) Chem. Centralbl. 1900, II, Nr. 3, S. 219.

angestellt wurden und den Einfluſs klarlegen sollten, welchen eine Herstellung der Maische im Kessel, die dann nach stattgehabter Verzuckerung und nach Abnahme eines Theiles der Lautermaische im Kessel direct gekocht wurde, hervorrufen würde. Bei den Hauptversuchen verfuhr Michel so, daſs nach stattgefundener Einmaischung eine Temperatur von 50°, bei hellem Malz eine halbe Stunde, bei dunklem eine Stunde, eingehalten wurde, die dann allmählich bis auf 70° gesteigert wurde. Nach der je nach der Malzsorte in 10 bis 25 Minuten eingetretenen völligen Verzuckerung wurden 30 Proc. des Maischgutes als Lautermaische abgelassen und die zurückbleibende Dickmaische eine viertel bis eine halbe Stunde gekocht. Die Abmaischung geschah bei 75 bis 77,5°, alle übrigen Manipulationen wurden in üblicher Weise durchgeführt. Im Vergleiche mit dem Verhalten der nach der früheren Maischmethode hergestellten Würzen traten weder beim Abläutern und Kochen der Würze, noch bei der Gährung merkbare Unterschiede auf und die Resultate waren in hohem Grade befriedigend. — In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluſs des Lüftens festgestellt. Gelüftet wurde während der Verzuckerung bei 50 und 70° und beim Kochen der Maische, sowie beim Kochen der Würze mit Hopfen. Eine Wirkung trat bei 50° nicht ein, bei 70° wurde die Verzuckerung beschleunigt, dagegen trat nach Beginn des Hopfenkochens ein wesentliches Dunkelwerden der Würze ein, was bei Herstellung von hellen Bieren von Nachtheil wäre. Andererseits waren die Vergährungen in Folge des Lüftens während der Verzuckerung etwas rascher und vollständiger. — Michel erörtert ferner die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Verfahrens. Ein peptonisirendes Enzym ist während des Maischprocesses nicht thätig, es findet nur eine Extraction der löslichen Eiweiſsstoffe statt. Nach Laszynski ist diese von der Extractionsdauer abhängig, wird aber auch nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von W. Loé durch die Maischtemperatur beeinfluſst. Nach Loé beginnt von 60° ab eine fortschreitende Ausfällung des coagulirbaren Antheiles, von 55° ab eine Erhöhung des Gehaltes an Albumosen. Durch Einhaltung der günstigen Temperatur von 55° kann man daher den Eiweiſs- und Albumosengehalt der Würze reguliren, wenn auch zu beachten ist, daſs beim Hopfenkochen durch Coagulation und die auch auf Albumosen stattfindende Wirkung der Hopfengerbsäure eine beträchtliche Eiweiſsfällung eintritt. Die Wirkung des Lüftens betrachtet Michel vorzugsweise als die Folge eines rein mechanischen Mischungsvorganges, durch den die Maischtheile zur innigen Berührung gebracht wurden, hält aber auch eine Wirkung des Sauerstoffs auf die raschere Verzuckerung nicht für ausgeschlossen.

Ueber den Einfluſs der Maischung auf die Zusammen-

setzung der Würze berichtet Loé[1]); er fand, dafs der erhöhte Dextringehalt als Ursache der gröfseren Schaumhaltigkeit der durch rasche Maischung erzielten Biere angesehen werden mufs, da die Stickstoffausbeute bei langsamer und niedriger Maischung aus dem gleichen Malzquantum eine höhere ist.

Ueber die Bedingungen der mechanischen Absorption und der chemischen Bindung des Sauerstoffs durch die Würze, sowie den Einflufs hiervon auf Trubbildung und Haupt- und Nachgährung suchten Bleisch und Schweitzer[2]) durch ihre Untersuchungen Aufklärung zu erlangen. Auf Grund ihrer Hauptergebnisse, welche sie in vier Abschnitten eingehend mittheilen, sind Bleisch und Schweitzer der Ansicht, dafs Geschmack und Schaumhaltigkeit sehr wohl durch eine zu lange heifse Lüftung, besonders in Anbetracht der starken Oxydationsfähigkeit der Eiweifskörper, ungünstig beeinflufst werden können, wenn auch andererseits während der längeren Nachgährung der anormale Verlauf der Hauptgährung zum gröfsten Theil oder gänzlich ausgeglichen werden kann. Bei den Kühlvorrichtungen mit Kühlschiffen wird gewöhnlich eine übermäfsige heifse Lüftung nicht so leicht eintreten, da die Kühlschiffwürze hierbei schnell auf Temperaturen gebracht wird, die nur noch geringfügige chemische Bindung des Sauerstoffs bedingen; dagegen kann im geschlossenen Kühlkasten die heifse Lüftung leicht bedeutend zu weit getrieben werden, woraus sich auch die ersten Mifserfolge mit diesen Einrichtungen erklären, die allerdings auch zum Theil auf einen ungenügenden Abzug der flüchtigen Stoffe zurückzuführen sein dürften. Ebenso ist es auch für Reinzuchtanlagen empfehlenswerth, eine zu lange Lüftung der heifsen Würze zu vermeiden. — Aus den weiteren Versuchen von Bleisch und Schweitzer[3]) über den „Einflufs des Maischverfahrens bei gleicher Koch- und Abkühlungsdauer sowie gleicher Hopfengabe und den Einflufs der Luft beim Kochen und Kühlen der Würze auf die Trubmenge“ scheint hervorzugehen, dafs der Einflufs des Sauerstoffs bei der mechanischen Bewegung mit Luft während des Abkühlens im Allgemeinen je nach der chemischen Beschaffenheit der Würze die Trubmenge etwas, aber nicht wesentlich vermehren kann. Ferner hat die Arbeit ergeben, dafs neben der Beschaffenheit des Malzes die Sudhausarbeit, insbesondere die Arbeit im Hopfenkessel, sicherlich auf den Trub von bedeutenderem Einflusse ist als die Kühlarbeit.

Ganzenmüller[4]) bespricht in einem Vortrage den gegen-

---

[1]) Biedermann's Centralbl. f. Agriculturchem. 1900, S. 553. — [2]) Ibid. 1900, S. 496. — [3]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 33, S. 287. — [4]) Ibid. 1900, Rep. 24, S. 215.

wärtigen Stand der Dampfkochung; er berichtet im technologischen Theile über die grofsen Erfolge, welche die Dampfkochung in den verschiedenen Brauereien bereits erzielt hat, und weist auf die Geschmacksunterschiede hin, die bei Dampfkochung gegenüber der Feuerkochung auftreten. Wenn auch der Sudprocefs, in Dampfpfannen ausgeführt, Geschmacksunterschiede ergeben hat, wie ebenfalls bei Versuchen in Weihenstephan constatirt wurde, so sind diese doch nicht so grofs, wie sie durch Unregelmäfsigkeiten des Sudprocesses in Feuerpfannen hervorgerufen werden können. Ganzenmüller ist der Ueberzeugung, dafs die Dampfkochung wegen ihrer grofsen technischen Vortheile die Feuerkochung in Bälde verdrängt haben wird.

Gährung. Schönfeld[1]) führte sowohl reine Hefe als auch rein gezüchtete Milchsäurebacterien in einer Berliner Weifsbier-Grofsbrauerei ein und erhielt nach öfterem Durchführen der Hefe ein Bier, das sich in keiner Weise von dem mit der alten Betriebshefe gewonnenen unterschied. Die Hefe- und Milchsäurebacterien-Reinculturen wurden in passender Mischung ständig von dieser Brauerei weitergeführt und arbeiten jetzt genau so wie die alte Saathefe. Damit ist der erste erfolgreiche Anfang mit der Einführung der Reinhefe in die Weifsbierbrauerei gemacht.

Die Resultate Stern's[2]) aus den Versuchen über die Ernährung der Hefe stimmen im Wesentlichen mit den früheren Beobachtungen Hayduck's überein und bestätigen, dafs die Steigerung der verfügbaren Menge anorganischer Nahrung über eine gewisse Grenze hinaus sowohl die Menge des von der Hefe aufgenommenen Stickstoffs, als auch den procentischen Stickstoffgehalt, die Hefenausbeute und die Menge des vergährenden Zuckers nur unerheblich beeinflussen. — Schäfer[3]) hat sich ein Verfahren zum Lagern des Bieres patentiren lassen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dafs das Bier vermöge der Wirkung einer durch jedes Lagerfafs hindurchgehenden oder an demselben angebrachten Kühlvorrichtung, welche die Erzielung einer unabhängig für jedes Fafs veränderlichen Temperatur ermöglicht, dem in jedem Fafs obwaltenden Stadium des Nachgährungs- und Lagerungsprocesses entsprechend gekühlt wird.

Will[4]) veröffentlicht seine Studien über „eine Mykodermaart und deren Einflufs auf Bier". Er fand diese Art in einem obergährigen Bier, während, wie Lindner erwähnt, Kukla die Mykodermatrübung auch als häufige Krankheit der leichten unter-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 24, S. 215. — [2]) Biedermann's Centralbl. f. Agriculturchem. 1900, S. 855. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 1900, S. 218. — [4]) Ibid. 1900, Heft 13, S. 174, 175.

gährigen böhmischen Biere feststellte. Sämmtliche Versuche bestätigen die ungemein langsame Vermehrung von Mykoderma bei niederer Temperatur. Die entfärbende Kraft der Mykoderma in kurzer Zeit kommt nur bei höherer Temperatur in Betracht. Bei niedriger Temperatur, sowie bei kräftiger Haupt- und Nachgährung wird Mykoderma im Allgemeinen nicht aufkommen. Hier wäre nach Lindner noch auf die Auerbach'schen Versuche mit Hefe Frohberg und Kahmhefe hinzuweisen, nach denen die Kahmhefe eine Kalthefe sein soll. Gleichwohl wurden Beobachtungen gemacht, welche darauf schliefsen lassen, dafs unter Umständen doch eine stärkere Vermehrung eintreten kann und damit eine Beeinflussung von Geruch und Geschmack des Bieres. Bei kräftiger Vermehrung oder bei starker Infection mit Mykoderma wird der Geschmack des Bieres, besonders des obergährigen, ungünstig beeinflufst. Sterilisirtes, also hefefreies, mit Mykoderma geimpftes Bier wird sehr stark in Geruch und Geschmack beeinflufst. In einem Falle wurde in einem vier Monate alten, bei durchschnittlich 4,5° C. gelagerten Bier, das völlig klar geblieben war, jedoch einen kräftigen Mykodermabodensatz zeigte, ein intensiv schimmliger Geruch und Geschmack constatirt; es roch wie frisch aus dem Erdboden hervorgebrochene Schwämme. Mykodermahaltige untergährige Biere von derartig ausgesprochenem Geruch und Geschmack hat Verfasser nur vereinzelt kennen gelernt. Er vermuthet, dafs es sich hierbei um sehr lauter gefafste Biere gehandelt haben mag.

Verschiedenes. Nach Prior[1]) ist die Bindung der Kohlensäure im Bier auf die Wechselwirkung zwischen den in Würze anwesenden Phosphaten und der bei der Gährung entstehenden Kohlensäure zurückzuführen. Die Menge der gebundenen Kohlensäure hängt von der Menge und Art der vorhandenen Phosphate und von den gebildeten und flüchtigen Säuren ab und ist um so gröfser, je mehr secundäre Phosphate und je weniger organische Säuren in der Würze vorhanden sind.

Windisch und Schellhorn[2]) haben eine eingehende Arbeit „Ueber das eiweifsspaltende Enzym der gekeimten Gerste" veröffentlicht. Wir können hier nur kurz Einiges aus der Arbeit erwähnen: 1. In der gekeimten Gerste ist ein proteolytisches Enzym vorhanden, wofür die Verflüssigung der Gelatine, die Selbstverdauung wässeriger Malzauszüge und die Gewinnung eines proteolytisch wirkenden Körpers durch Extraction von Malz mittelst Glycerin sprechen; 2. das Enzym wirkt auf durch den Keim-

[1]) Biedermann's Centralbl. f. Agriculturchem. 1900, S. 115. — [2]) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 25, S. 221.

procefs gelöstes Eiweifs je nach Temperatur und Säuregehalt der Lösung in verschiedener Weise ein; so wirken z. B. organische Säuren fördernd auf die Menge des abgebauten Eiweifses. In der rohen Gerste ist in geringen Mengen das gleiche oder ein ähnliches Enzym vorgebildet, und dasselbe kann in schlecht geernteten (ausgewachsenen) oder eiweifsreichen Gersten in beträchtlicher Menge vorkommen. Während des Weichprocesses findet keine wesentliche Vermehrung des Enzyms statt. Diese tritt aber sofort beim Beginne der Keimung ein, und dieser Eintritt läfst sich bei eiweifsreichen Gersten eher nachweisen als bei eiweifsarmen. Durch den Darrprocefs wird das Enzym wohl geschwächt, aber nicht zerstört.

Van Laer[1]) hat in Brüssel zuweilen Biere angetroffen, welche im durchfallenden Lichte klar und selbst absolut blank erscheinen, im auffallenden Lichte dagegen trübe. Diese Krankheit, welche sich häufig beim Faro und Lambik, seltener und wenig intensiv bei Bieren, welche mit Hefe angestellt werden, findet, bezeichnet man in Brüssel mit Doppelsichtigkeit (à double face) und wird durch einen Bacillus, den van Laer isolirt hat, hervorgerufen.

Ueber das Schleimigwerden von englischem Bier berichtet Heron[2]). Es scheint nach seinen Beobachtungen, dafs die unumgängliche Voraussetzung des Schleimes die Anwesenheit von Hefe im activen Zustande ist, zusammen mit einer gewissen Form von Sarcina, die zu keiner der bisher bekannten Species gehört, in einer schwach gehopften Würze von geringerer Acidität wie der normalen. Es liegt also hier eine Form der Symbiose vor. In den Brauereien, welche von dem Ferment heimgesucht werden, mufs man die Acidität der Biere vermehren und mehr Hopfen verwenden. Die neuen Hopfen, welche reich an Bitterstoff sind, besitzen allein antiseptische Eigenschaften.

Aus früheren Untersuchungen von fertigen Bieren zogen Brown und Morris[3]) den Schlufs, dafs dieselben gar keine oder nur Spuren von freier Maltose enthalten. Später hat es sich gezeigt, dafs, wenn auch freie Maltose sich nicht in Bieren findet, welche unter normalen Verhältnissen abgezogen sind, sie doch in der Regel eine bestimmte Menge anderer vergährbarer Substanzen enthalten. Die ersten Stadien der Nachgährung finden auf Kosten der niederen Amyloine statt, und in dem Grade, in welchem die Nachgährung vorschreitet, wird der allmählich vergohrene Extract reicher an Dextrin und ärmer an Maltose, bis nach längerer Lagerung sowohl normale wie hohe Maltodextrine verschwinden und das stabile Dextrin langsam angegriffen wird. Wird ein Bier im

[1]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genufsmittel 1900, S. 843. — [2]) Ibid. 1900, S. 266. — [3]) Ibid. 1900, S. 263, 264.

Fafs in Zwischenräumen nach dem Schlauchen untersucht, so constatirt man eine stetig fortschreitende Gährung, die nach einiger Zeit gleichmäfsig abnimmt, bis sie zuletzt, wenn das Bier gut ausgereift und mit Ausnahme des freien Dextrins Alles vergohren ist, ihr Ende erreicht.

Glendinning[1]) weist darauf hin, dafs es jetzt schwer sei, eine klare, scharfe Grenze zwischen dem Aufhören der „primären Gährung" und dem Beginne der „secundären Gährung" zu ziehen. Die Menge gährfähiger Substanzen im Bier beim Schlauchen kann innerhalb weiter Grenzen willkürlich verändert werden, so dafs dieselbe gährfähige Substanz entweder zur primären oder zur secundären Gährung gezogen werden kann, je nachdem sie vergohren ist oder nicht, wenn das Bier in das Fafs geschlaucht wird. Die in einem Bier verbleibende Menge gährfähiger Substanzen wird an seinem Attenuationsgrade bemessen und nicht an seinem specifischen Gewichte beim Schlauchen. Specifisches Gewicht und Attenuationsgrad sind nicht das Gleiche, wiewohl sie häufig verwechselt werden. Die für die Attenuation bestimmenden Factoren sind verschiedenartig und zahlreich: die Menge der auf das Fafs kommenden Hefe, Kraft der Hefe etc. — Die Verwendung von Mehl oder anderen diastatischen Hülfsmitteln während der Gährung vermehrt die gährfähigen Substanzen durch Zerstörung der normalen Maltodextrose, und in Folge dessen kann bei zweckmäfsigem Verfahren das specifische Gewicht eines so behandelten Bieres auf einen niedrigeren Stand geführt werden als bei einem ähnlichen unbehandelten Bier. Das erklärt auch das meist schnelle Reifen derartig behandelter Biere.

Literatur. Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 1900, Heft 29 u. 30: „Die Fortschritte auf dem Gebiete der Brautechnik."

---

4. Spiritusfabrikation.

Kartoffelanbau. Die Witterungsverhältnisse des Jahres 1900 müssen für das Gedeihen der Kartoffeln mehr ungünstig als günstig erscheinen. Kälte im Frühjahr, anhaltende Trockenheit und grofse Hitze im Juli und August hemmten vielfach die Weiterentwickelung namentlich mittelfrüher Sorten durch zu frühzeitiges Absterben; besonders war dies bei leichten Bodenarten der Fall. — Andererseits hatte der Regenmangel auch sein Gutes; die Kartoffelkrankheit wurde dadurch hintangehalten und der reichliche

[1]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genufsmittel 1900, S. 265.

Sonnenschein bis in den September hinein förderte in hohem Mafse die Stärkebildung.

Bei den von dem Vorsteher der deutschen Kartoffelculturstation, Herrn Prof. Dr. von Eckenbrecher, geleiteten Anbauversuchen jüngerer und jüngster Sorten [1]) dienten auch im Jahre 1900, wie seither, zum Vergleiche und als Mafsstab für die Beurtheilung neuer Züchtungen die altbekannte „Daber'sche“ und die neuere Richter'sche „Imperator“ als Standardkartoffeln. Die letztjährigen Erträge dieser beiden Sorten gehen mit 40,4 resp. 51,3 Doppelcentner Stärke pro Hektar beträchtlich über das Mittel der letzten 12 Jahre und auch über die Production von 1899 hinaus; dies gilt sowohl für die etwas veraltete stärke- wie die neuere besonders ertragreiche und für Brennereizwecke geeignete Züchtung. Im Gegensatze hierzu lieferten mit Ausnahme von „Unica“ sämmtliche neuen in beiden letzten Jahren zum Vergleiche angebauten Sorten im Betriebsjahre geringere Ernteerträge als im vorhergehenden. Immerhin bewährten sich von den bereits geprüften Kartoffeln besonders „Prof. Wohltmann“ (249 Doppelcentner auf den Hektar), „Phönix“ und „Ceres“ als Sorten von hohem Knollenertrage; auch die Erträge der ziemlich frühreifenden Sorten „Lech“ und „Topas“, nicht ganz im gleichen Mafse der mittelspäten „Unica“, waren gute, erwiesen sich jedoch bei „Fürst Bismarck“, „Siegfried“ und „Dr. Schultz-Lupitz“ mit ihrer späten Reife als recht mäfsige und müssen aus gleichem Grunde, noch dazu bei geringem Stärkegehalte, bei „Pommerania“ als geringe bezeichnet werden.

Der im Allgemeinen hohe Stärkegehalt bei fast allen Sorten (bei „Unica“ 2,3 Proc. mehr als im Vorjahre) erreichte im Mittel die beträchtliche Höhe von 20,2 Proc. An der Spitze marschirt hier auch diesmal wie 1899 die Cimbal'sche „Fürst Bismarck“ mit 22,2 Proc., ihr folgen „Lech“, „Unica“, „Boncza“, „Prof. Wohltmann“; letztere ist somit jetzt nach mehrfacher Prüfung als eine empfehlenswerthe Kartoffel anzusehen.

Von denjenigen neuen Züchtungen, welche zum ersten Male zum Vergleich herangezogen wurden, lieferte „Leo“ mit 298 Doppelcentnern pro Hektar den überhaupt höchsten Knollenertrag, welcher selbst die durch „Imperator“ erzielten 265 Doppelcentner noch übertraf; auch „Klio“ zeichnete sich mit 249 Doppelcentnern vortheilhaft aus und „Iduna“ hielt sich mit 234 Doppelcentnern dem Mittel nahe. — Da letztere Kartoffel mit 22,1 Proc. Stärke in dieser Hinsicht gleich hinter „Fürst Bismarck“ kam, so darf man wohl nach diesem ersten Versuche „Iduna“ als eine vielversprechende Neuzüchtung ansehen und auch die ertragreiche „Klio“

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1901, Ergänzungsheft I, S. 3 ff.

desselben Züchters (Cimbal) dürfte sich eventuell bei ihrem mittelhohen Stärkegehalte gut bewähren. „Dolega“ (Dolkowski) gehört, soweit sich dies vorläufig beurtheilen läfst, zu den mittleren Sorten, „Siegfried“ und „Lech“ gaben weniger befriedigende Resultate. „Imperator“ erwies sich nach wie vor als auf höchster Höhe, die „Daber'sche“ ist als Brennkartoffel durch die meisten neueren Sorten stark überflügelt.

Durch besondere Versuche, welche an solche vom Jahre 1894 anknüpfen, wurde festgestellt, wie wichtig es ist, bei spät und ganz spät reifenden Kartoffeln mit der Aberntung nicht zu früh zu beginnen, da die Knollenerträge in diesem Falle bedeutend niedriger ausfallen. Da es jedoch aus wirthschaftlichen Gründen häufig unthunlich sein wird, mit der Ernte bis gegen Ende October zu warten, so dürften solche spätreifenden Sorten nicht sonderlich lucrativ sein.

Die Beobachtungen über das Verhalten der Kartoffeln gegen Krankheit wurden ebenfalls fortgesetzt, doch waren im Jahre 1900, wie bereits erwähnt, die Anzahl kranker Knollen sowohl bei den Standardkartoffeln wie bei den anderen eine verhältnifsmäfsig sehr geringe. Die einschlägigen Untersuchungen wurden von Dr. Appel vom Reichsgesundheitsamte geleitet und sind im Ergänzungshefte der Zeitschrift für Spiritusindustrie, Jahrgang 1901, veröffentlicht.

Malzbereitung, Verzuckerung der Stärke, Maischprocefs. Bei allen Fortschritten der Theorie und Praxis der Spiritusfabrikation wird gegen die Grundbedingungen rationeller Arbeitsweise in vielen Betrieben noch häufig gesündigt. Auf Grund der bei seinen Reiseinspectionen beobachteten Verstöfse giebt Heinzelmann[1]) den Brennern beachtenswerthe Winke über Malzbereitung und macht Vorschläge zu einigen neuen Mafsnahmen und Methoden. Er warnt eindringlich davor, frische Gerste zur Malzbereitung zu verwenden; dieselbe habe häufig die Schweifsperiode in der Scheune noch nicht vollständig durchgemacht und könne darum bei ungleichmäfsigem Feuchtigkeitsgehalte der Körner auch im Quellstocke nicht gleichzeitig quellreif werden; dadurch findet dann oftmals ein Ueberquellen der Gerste statt und die Körner büfsen ihre Keimfähigkeit ein. Ist es dem Brennereileiter nicht möglich, gelagerte Gerste vom vorhergehenden Jahre zu beschaffen, so empfiehlt Heinzelmann durch dünnes Ausbreiten und häufiges Schaufeln der abgedroschenen Gerste auf dem Speicher ein Nachtrocknen zu bewirken; eventuell ist ein leichtes Darren angezeigt. Vor Allem soll darauf gesehen werden, dafs die Gerste staubfrei und gut sortirt bei annähernd gleicher Korngröfse zum Mälzen

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 33, S. 302 u. ff.

verwendet wird. Durch die Gleichmäſsigkeit wird die Qualität bedeutend gebessert und die Anschaffung eines Trieurs macht sich immer bezahlt. Bei dem Quellproceſs wird dem Umstande, daſs die Gerste auch während der Quelldauer genügend Luft aufzunehmen im Stande ist, in der Praxis zu wenig Beachtung gezollt. Es empfiehlt sich ein Quellverfahren, welches auf Anregung von Prof. Windisch in der Brauerei bereits geprüft und als zweckmäſsig befunden ist. Nach diesem soll die Gerste statt der üblichen Quelldauer von drei Tagen nur 24 Stunden im Quellbottich mit Wasser stehen, dann das Wasser abgelassen und in den nächsten 24 Stunden nur zeitweise durch eine Brause oder mit einem Anschwänzrohre Wasser gegeben werden. Auf diese Weise nimmt die Gerste eine reichliche Menge Sauerstoff auf, das Spitzen der Körner beginnt schon 24 Stunden nach dem Ausweichen und das Malz zeigt einen sehr gleichmäſsigen Wuchs. Das Verfahren bietet Vortheile bei Verarbeitung frischer wie alter Gerste. Bei jener findet ein Ueberquellen nicht statt und das Spitzen des Kornes tritt ein, bevor zu viel Wasser aufgenommen ist, bei dieser wird durch die Beschleunigung der Lebensthätigkeit des Keimes an dem meist so knappen Tennenraume gespart. — Heinzelmann empfiehlt einen Zusatz von Hafer bis zu einem Drittel der in Verwendung kommenden Gerstenmenge. In diesem Falle ist zuerst die Gerste und erst nach 20 bis 24 Stunden der Hafer in den Quellbottich zu schütten, weil durch zu viel Weiche das Wachsthum des Hafers geschädigt wird und derselbe später einen übeln Geruch annimmt. — In kälteren Monaten muſs das Malz vor dem Gebrauche ungefähr 20 Tage auf der Tenne geführt sein, denn die diastatische Wirksamkeit desselben ist mehr von dem Alter als von der Länge des Gewächses abhängig und hat erst gegen Ende der dritten Woche ihr Optimum erreicht.

Gelegentlich einer seiner Revisionen fand Heinzelmann in einer Brennerei ein Malz vor, welches vollständig mit Schimmel bedeckt, schwarz und von dumpfigem Geruche war[1]); die Schuld daran trug offenbar der Malzkeller, dessen Temperatur trotz Tag und Nacht geöffneter Fenster nicht weniger denn 18° R. zeigte, weil die Schlempeleitung auf kurze Strecke an der Decke durch die Malztenne geführt war. Die Analyse der reifen Maische ergab: 3,0° B., Säure: 0,7°, Alkohol: 12,8 Vol.-Proc. Ueberall herrschte gröſste Sauberkeit, es war bewegliche Gährbottich-Kühlanlage vorhanden. Der Steigraum betrug bei den zum Abbrennen kommenden Bottichen noch 9 cm. Aus solchen verhältniſsmäſsig günstigen Resultaten bei Anwendung eines derartigen Malzes ist zu ent-

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 43, S. 392.

nehmen, dafs, falls nur Bacterien ferngehalten werden, selbst bei stärkster Infection durch Schimmelpilze die Gährung nicht schädlich beeinflufst wird. Bei Constatirung dieser Thatsache erinnert man sich der bei dem in dem letztjährigen Berichte erwähnten Amyloverfahren durch Mucorarten bewirkten Verzuckerung der Maische, sowie der hierauf durch Zusatz von Hefe ohne vorherige Abtödtung der Schimmelpilze eingeleiteten Vergährung. „Altes Malz, und wenn auch dasselbe Schimmel enthält, ist besser für die Brennerei als junges Malz.“

Freilich wird schimmeliges Malz auf den Brennereiverwalter immer einen schlechten Eindruck machen und zu Störungen im Betriebe Anlafs geben, wenn bei seiner Benutzung nicht die gröfste Sorgfalt beobachtet wird. Heinzelmann empfiehlt daher zur Verhütung schimmeligen Malzes den Zusatz von 100 bis 120 g Weifskalk auf einen Centner Gerste; derselbe wird in Wasser gelöscht und am zweiten Tage dem Quellwasser durch ein Sieb zugegossen. Nach tüchtigem Rühren und sechs- bis achtstündigem Stehen läfst man das Kalkwasser ab und wäscht mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction nach. Bei stark beregneter, ebenso bei erhitzter, dumpfiger, schlecht keimender Gerste von dunkler, ungesunder Farbe wendet — nach der „Böhm. Brauer- und Hopfenzeitung“ — Braumeister Cerny ein mit Chlorkalk versetztes Wasser zum Quellen an. Die Wirkung war nach seiner Angabe folgende:

1. Die Farbe des Malzes wurde eine lichtere.
2. Die Keimungsenergie und die Keimungsfähigkeit waren erheblich gröfser, das Wachsthum der Wurzelkeime nahm den Charakter eines gesunden Gewächses an.
3. Die Schimmelbildung wurde entweder vollständig unterdrückt oder bis zur Unkenntlichkeit abgeschwächt.

Da sich das gechlorte Malz bei der Bierbereitung sonst wie normales Malz verhielt, so ist ein Gleiches auch für die Brennerei anzunehmen.

Die Vorgänge bei der Verzuckerung der Stärke sind trotz all der mühevollen Arbeiten der letzten Jahre hierüber (Lintner, Brown und Morris, O'Sullivan) durchaus nicht wissenschaftlich exact erklärt. Gegen alle die einzelnen Theorien über den Abbau des Stärkemoleküls haben sich über kurz oder lang stets Stimmen erhoben, welche deren Richtigkeit in Zweifel zogen. Der Grund hierfür liegt darin, dafs der Procefs nicht ein einfacher ist. Das Stärkemehl wird durch die Diastase nicht glatt in Maltose übergeführt, sondern nach der Bildung der „löslichen“ Stärke entstehen Zwischenproducte, unter anderen Dextrine, welche ihrerseits erst früher oder später in Maltose um-

gewandelt werden. Die Menge der in den einzelnen Phasen der Verzuckerung gebildeten Dextrine, ebenso wie ihre schliefsliche Ueberführung in vergährbaren Zucker, ist von einer ganzen Reihe von Umständen abhängig. Poitevin [1]) kommt im Verlaufe seiner ausführlichen Studien über diese Verhältnisse zu dem Schlusse, dafs die Hauptschwierigkeit für die Erklärung der Vorgänge bei der Verzuckerung darin bestehe, dafs man gar nicht genau wisse, was die Dextrine eigentlich für Körper seien; fest stehe nur, dafs sie dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Stärke haben, ihr Rechtsdrehungsvermögen besitzen und Fehling'sche Lösung nicht reduciren. In der That unterscheiden sich die von den einzelnen Forschern wie Brown und Morris, Lintner und Düll, Prior und Anderen classificirten Dextrine in ihren allgemeineren Eigenschaften wie in ihrem Verhalten gegen Diastase wesentlich von einander. Poitevin wandte zur Trennung der einzelnen Dextrine ihre Lösung in Wasser (5 Proc. Dextrin) sowie das Ausfällen mit steigenden Mengen Alkohol an, so zwar, dafs der Alkoholgehalt der Flüssigkeiten, aus welchen die fractionirten Fällungen erfolgten, immer um je 10 Proc. wuchs. Er gelangt auf Grund dieser Untersuchungen zu dem Ergebnifs, dafs neben einer Anzahl von Zwischen- resp. Mischdextrinen, welche sich mit Jod violett färbten (violett aus roth und blau), sich drei leicht zu isolirende und zu charakterisirende Substanzen als Fällungsproducte ergeben:

1. Amylodextrine, deren Lösungen durch Jod rein blau gefärbt werden, bleiben in 25proc. Alkohol gelöst und werden von 40proc. ausgefällt.
2. Erythrodextrine, sind in 55proc. Alkohol noch löslich, fallen aber in 65proc. aus; die Lösungen färben sich mit Jod weinroth.
3. Achroodextrine bleiben in 70proc. Alkohol löslich und färben sich mit Jod wie Wasser gelb.

Die Existenz von Erythrodextrinen haben Forscher wie Salomon und Musculus überhaupt geleugnet, Poitevin hält sie auf Grund seiner vielfachen und exacten Versuche für unbedingt erwiesen. Er macht die drei Dextrine weiter zum Gegenstande eines aufserordentlich eingehenden Studiums, namentlich im Hinblick darauf, ob sie reine und homogene Körper sind. Die Endergebnisse desselben sind kurz zusammengefafst folgende:

Es giebt mehr als ein Amylodextrin, auch das Achroodextrin

---

[1]) Annales de l'Institut Pasteur 1899, p. 665; Zeitschr. f. Spiritusind. 1899, Nr. 1, 2, 9, 10, 12, 23, 27.

ist nicht homogen und ebenso wenig ist das Verhalten des Erythrodextrins ein constantes. In jeder Stärkeverzuckerungsflüssigkeit befindet sich eine Reihe stufenmäfsig verschiedener Körper und die so gebildete Kette geht von den dem Stärkekleister noch sehr nahestehenden Amylodextrinen bis zu den in starkem Alkohol noch löslichen, leicht und vollständig in Maltose überführbaren Achroodextrinen. Die Umstände, welche von der Stärke zum Amylodextrin und so weiter über das Erythro- bis zum Achroodextrin führen, leitet der Versuchsansteller auf Grund seiner physikalischen Untersuchungen nicht auf einem Abbau des Stärkemoleküls zurück, auf welchen man heute noch die einzelnen Erscheinungen bei dem Verzuckerungsprocesse zurückführt. Er glaubt, dafs die von ihm beobachteten Verschiedenheiten im Verhalten der einzelnen Dextrine nicht aus dem Rahmen einer Aenderung im physikalischen Zustande herausfallen, wobei zwar die Beziehungen der Moleküle zu einander geändert würden, das ganze Gebäude aber intact bleibe. Diese Hypothese sucht Poitevin hauptsächlich durch die von ihm angenommenen Bedingungen der Dextrinbildung als richtig zu erweisen. Letztere beginnen nicht erst, wie es die Theorie von Musculus erfordere, mit der Zuckerbildung, sondern eine klare Grenze zwischen der Verflüssigung der Stärke und der Bildung von Dextrinen gebe es ebenso wenig, als man eine solche unter den von einander wesentlich verschiedenen Producten des in der Verflüssigung befindlichen Kleisters ziehen könne.

Poitevin stellte des Weiteren eine grofse Anzahl von Versuchen über die diastatische Wirkung unter den verschiedensten Verhältnissen an und gelangte bei seinen Beobachtungen über die einzelnen Vorgänge bei dem Verzuckerungsprocesse zu neuen Schlüssen:

1. Die Ueberführung der Stärke in Dextrin und die Ueberführung des Dextrins in Zucker sind zwei von einander verschiedene Vorgänge.
2. Jeder dieser beiden Vorgänge entspricht einer besonderen Eigenschaft der Diastase, d. h. diese ist ein Gemisch zweier Diastasen, einer dextrin- und einer zuckerbildenden.

Schliefslich: Das Stärkekorn besteht in physikalischer Beziehung aus einer heterogenen Masse und bleibt auch nach der Verkleisterung heterogen; die am wenigsten dichten Antheile geben einen Kleister, der sich rasch in Dextrin und Zucker umwandelt, die dichtesten Antheile gehen nur langsam in Dextrin und Zucker über; sie geben die Restdextrine, welche schwer anzugreifen sind in jedem am Ende angelangten Verzuckerungsgemische.

Nach Effront[1]) rührt die verschiedene Wirkung der Diastase, von welcher auch Lintner und Eckhardt, ähnlich wie Poitevin, in Folge des stärkeren Verzuckerungs- resp. Verflüssigungsvermögens, welches Gersten- resp. Malzdiastase hervorrufen, zwei verschiedene Spielarten annehmen, in erster Linie von der Temperatur her. — Wenn ein Malzauszug bei verschiedenen Temperaturen (bei 64 und 70°) die Stärke derart abbaue, daſs das eine Mal auf ein Theil Maltose nur ein Theil Dextrine und das andere Mal fünf Theile kämen, so liege dies daran, daſs die Temperatur eine partielle Reduction der diastatischen Kraft bewirke. In dem Maſse jedoch als die Diastase ihre wirkliche Kraft verliert, soll sie nach Effront eine künstliche erlangen und zwar dank gewissen Fremdkörpern neben ihr, welche um so energischer wirken, je schwächer die Diastase selbst wird; — wird Diastase auf 68 bis 70° gebracht, so ist die verzuckernde Kraft beinahe geschwunden, die verflüssigende jedoch wird nicht angegriffen. Bezüglich der endgültigen Verzuckerung der Dextrine ist Effront der Ansicht, daſs die aus den zuletzt verkleisterten Stärketheilchen hervorgegangenen Dextrine die schwerer angreifbaren sind. Er stimmt also in dieser Frage ungefähr mit Poitevin überein, welcher behauptet, daſs diejenigen Dextrine am schwierigsten in Maltose überzuführen seien, welche aus den am festesten zusammenhängenden Theilen des Stärkekornes stammen.

Das in den letzten Berichten beschriebene Amyloverfahren[2]), welches die in gewissen Schimmelpilzen vorhandenen diastatischen Fermente zur Verzuckerung stärkehaltiger Materialien verwendet, und gleichzeitig die Fähigkeit derselben, Gährung zu erzeugen, benutzt, wurde bisher in der Praxis nur bei Verarbeitung von Mais angewendet. Neuerdings sind in der Brennerei in Lellehammer[3]) der Loiten Brandry in Christiania Versuche bezüglich seiner Verwendbarkeit bei der Verarbeitung einer Maischung von gleichen Theilen Mais und Kartoffeln, sowie in einer russischen Brennerei mit Kartoffeln allein angestellt worden und sollen nach Angabe der Amylo-Gesellschaft in beiden Fällen günstige Erfolge gezeitigt haben. Die Maischen von 18 proc. Kartoffeln sollen dabei 15 bis 16° Balling gezeigt und mit Amylomyces β, dem zwecks Verzuckerung und nachfolgender Vergährung benutzten Schimmelpilze japanischer Herkunft, welcher den Mucorarten verwandt ist, 27 Stunden, mit Hefe vier Tage gebraucht haben. Zur weiteren Prüfung des Verfahrens bei Kartoffelmaischen sind — freilich nur als erster Schritt hierzu — unter Leitung von Dr. Lintner und

[1]) „Die Diastase und ihre Rolle in der Praxis“ von Dr. Jean Effront, nach Uebersetzung von Dr. M. Bücheler. Franz Deuticke, 1900; Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 35, S. 321. — [2]) Jahrb. d. Chem. 1900, S. 344. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 46, S. 321.

Dr. Henneberg durch Sittnikoff und Rommel[1]) vergleichende Untersuchungen botanischer und gährungsphysiologischer Natur über verschiedene Amylomycesarten vorgenommen worden. Aus ihnen geht hervor, dafs der oben genannte in belgischen Brennereien verwendete Amylomyces β, welcher für die in Aussicht genommenen Zwecke wohl die relativ gröfste Eignung besitzen dürfte, die Enzyme Invertin, Melibiase und Inulase enthält und mit anderen ihm verwandten Arten die Eigenschaft theilt, Glucose, Maltose, Galactose, Fructose, d-Mannose und Dextrin sowie Bierwürze in starke Gährung zu versetzen. Eine Stärkekleisterlösung, welche durch Anwendung reichlicher Mengen Darrmalz besonders dünnflüssig hergestellt war, wurde von der Species β derart verzuckert, dafs auf Zusatz von Jod nur noch eine undeutliche Blaufärbung erfolgte; der durch die eintretende Gährung erzeugte Alkohol betrug 15 Proc. Bezüglich letzteren Punktes ist zu erwähnen, dafs die hierher gehörenden Enzyme der Schimmelpilze die Gährung schneller einleiten sollen als Hefe, während man die kräftige Weiterführung derselben wohl besser den alterprobten Heferassen überlassen dürfte. — Die wenigen bisherigen Versuche gestatten selbstverständlich noch keine sicheren Schlüsse auf das Verhalten in der Praxis, ein fortgesetzter Verfolg derselben jedoch erscheint von Wichtigkeit in Anbetracht der grofsen Vorzüge des Verfahrens, auf welche Prof. Delbrück hingewiesen hat.

Neben dem Verzuckerungsprocesse ist die Umwandlung der Eiweifskörper in einfachere stickstoffhaltige Verbindungen, aus denen später die Hefe ihre Hauptnahrung beziehen soll, eine wichtige Aufgabe bei der Verarbeitung der Rohmaterialien zu Spiritus, für deren richtige Lösung im praktischen Betriebe wir bei der heutigen unzulänglichen Kenntnifs der äufserst complicirten Vorgänge keine Gewähr besitzen. Die Meinungen der einzelnen Forscher über die Ursachen der Eiweifsspaltung gingen bisher aus einander. Die Einen suchten dieselben in geeigneten Veränderungen der Lösungs- und Extractionsbedingungen, die Anderen glaubten sie in Analogie mit dem Stärkeabbau in der Thätigkeit eines Enzymes vermuthen zu müssen. Schon Gorup-Besanez hatte im Darrmalz ein peptonisirendes Ferment nachgewiesen, welches Fibrin bis zur Peptonreaction löste und von Griessmeyer „Peptase“ getauft wurde, doch wurde die Existenz eines solchen Enzymes bald allgemein bestritten, sowohl aus anderen Gründen als hauptsächlich, weil sein Vorkommen in gekeimter Gerste und Grünmalz nicht constatirt werden konnte. Nunmehr ist dieses

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 43, S. 391, Nr. 44, S. 401 ff. und Nr. 45, S. 409 ff.

Windisch und Schellhorn [1]) durch ihre Arbeiten im Institute für Gährungsgewerbe in Berlin gelungen: es giebt in der gekeimten Gerste ein eiweifsspaltendes Enzym, eine Peptase. Zu ihren Untersuchungen benutzten sie unter einiger Abänderung die Methode Ferni's, nach welcher die Gelatine durch proteolytische Enzyme ihr Erstarrungsvermögen verliert. Später wurden Controlversuche angestellt, indem man die Malzauszüge unter mancherlei variirten Bedingungen einer Selbstverdauung überliefs [2]) und die hierbei vorgegangenen Veränderungen der Eiweifskörper studirte. Gerstenauszüge haben die Fähigkeit der Selbstverdauung nur in sehr geringem Grade; durch Zusatz von 10 ccm eines Langmalzauszuges gelang es thatsächlich, in 100 ccm eines Gerstenauszuges bei 22 stündiger Digestion und 50° C. eine Abnahme der Albumine um 20,4 Proc. festzustellen. Die Versuchsansteller halten durch ihre Beobachtungen für erwiesen, dafs das in der rohen Gerste nur in geringen Spuren vorhandene fragliche Enzym durch den Maischprocefs nicht wesentlich vermehrt wird, dafs aber mit Beginn der Keimung eine bedeutende und stetig zunehmende Verstärkung der enzymatischen Wirkung zu constatiren ist, die auch im Verlaufe des Darrens nicht beeinträchtigt wurde. Wenn es auch mit den angewandten Methoden noch nicht gelang, einen Abbau bis zum vollständigen Verschwinden der Albumine durch das Enzym herbeizuführen (es wurde dies bis 72 Proc. erzielt), so scheint dies immerhin nicht aufser dem Bereiche der Möglichkeit zu liegen. Das Enzym charakterisirt sich dadurch, dafs die äufserste Grenze seiner Wirksamkeit nahe bei 60° C. liegt; der Zerfall der Albumine geht bei dieser Temperatur rapide vor sich; bei 70° wird es wirkungslos. In Wasser gelöst verliert das Enzym bei längerem Stehen nicht unbeträchtlich an Wirksamkeit und die gröfsere Beständigkeit in Malzauszügen ist auf die Anwesenheit gröfserer Mengen gelöster Eiweifskörper zurückzuführen, analog dem Verhalten der Diastase, welche bei hohen Temperaturen ja auch durch gröfsere Mengen Zucker vor dem Verfalle geschützt wird. — So aufserordentlich interessant diese wissenschaftliche Ausbeute ist, sollen besondere Schlüsse für die einzelnen Operationen der Praxis aus den Ergebnissen noch nicht gezogen werden, bevor nicht eine gröfsere Anzahl von Malzen daraufhin untersucht worden ist, ob sie im Wesentlichen dieselben Eigenschaften besitzen wie die bisher benutzten.

Ueber die Wirkung verschiedener Salze im Maischewasser der Getreidebrennereien haben Kusserow und König [3]) Unter-

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 38, S. 347 ff. — [2]) Ibid. 1900, Nr. 41, S. 373 ff. — [3]) Ibid. 1900, Nr. 34, S. 313; Nr. 35, S. 320.

suchungen angestellt. Sie theilen die im Maischwasser vorkommenden Salze in zwei Hauptgruppen, in solche mit alkalischem Charakter und in solche mit mehr oder weniger saurem. Zu ersteren zählen sie die Carbonate, zu letzteren die Sulfate, Nitrate und Chloride von Natrium, Calcium und Magnesium. Von letztbenannten Salzen haben die der Erdalkalien einen stärker sauren Charakter als die der Alkalien. Die alkalischen Salze wirken ungünstig oder doch verlangsamend auf die Verzuckerung sowie auf die Auflösung der Eiweifsstoffe, günstig dagegen auf die Vergährung und Alkoholausbeute. Sie schwächen zwar die Wirkung der Diastase und Peptase, aber sie üben einen conservirenden Einflufs auf diese Enzyme aus. Umgekehrt verhalten sich die Salze mit saurem Charakter. Sie regen die betreffenden Enzyme zu energischer Wirkung an, die Verzuckerung ist eine gute, es erfolgt die Zerlegung der Albumine, aber die Vergährung und Alkoholausbeute ist eine schlechte.

Hefe und Hefeführung, Gährung. Ueber die Generationsdauer von Hefen[1]), d. h. die Zeitdauer, bei welcher aus einer Zelle eine zweite — also eine neue Generation — hervorgeht, finden sich in der Literatur nur zwei Angaben. Pasteur giebt sie zu 40 Minuten, Lintner zu fünf bis sieben Stunden an. D. P. Hoyer hat nun 16 verschiedene Hefearten untersucht und kam dabei zu Resultaten, von welchen folgende erwähnt sein mögen: Die Generationsdauer betrug in Stunden und Minuten je nach der Temperatur von 13 resp. 25°:

	13°		25°
Saccharomyces cerevisiae Oberhefe	7 Stdn. 47 Min.	resp.	4 Stdn. 33 Min.
„ „ Unterhefe	8 „ 56 „	„	4 „ 28 „
„ ellipsoïdeus I. Hansen	9 „ 4 „	„	6 „ 12 „
„ „ II. „	8 „ 49 „	„	6 „ 9 „

Saccharomyces Pombe, welcher Dextrine direct vergährt, hatte bei 25° C. eine Generationsdauer von 6 Stunden 4 Minuten.

Die Einmaischung des Hefengutes erfolgt heute noch zumeist in eichenen cylindrischen Gefäfsen, welche der unbedingt nothwendigen peinlichsten Reinlichkeit wegen zweckmäfsiger Weise ausgekupfert sind. In concentrirten Maischen ist zu ausgiebiger Zuckerbildung eine Temperatur von 54 bis 56° wünschenswerth[2]), ja man steigert dieselbe kurze Zeit bis 60°, um so möglichst eine Abtödtung der gährungsstörenden Organismen zu erzielen. Solche hohen Wärmegrade sind durch einfaches Einbrühen von Malz mit süfser Maische bezw. süfsem Wasser nicht zu erreichen und man nimmt deshalb das Anwärmen des Hefengutes vermittelst des

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 7, S. 53. — [2]) Märcker, Spiritusfabrikation, 3. Aufl., S. 477.

sogenannten Dampfmaischholzes vor. Um nun eine Maischung bei jeder beliebigen Temperatur zuzulassen, werden, namentlich für grofse Betriebe, seit den letzten Jahren von verschiedenen Fabrikanten besondere Hefenmaischapparate eingeführt. Diese sind aus Eisen gefertigte kleine Maischbottiche mit horizontalem oder verticalem Rührwerke und doppelwandigem Boden, versehen mit Dampf- und Wassereinströmungsrohr. Mit ihnen ist man im Stande, das in dem Apparate befindliche Hefegut nach Belieben anzuwärmen und abzukühlen. Ob es nöthig und lohnend ist, Hefenmaischapparate aufzustellen, ist eine Frage, welche in der Praxis lebhaftes Interesse hervorruft. Heinzelmann[1]) steht der Neuerung skeptisch gegenüber. Er hält sie für entbehrlich und erinnert an die übeln Folgen, welche bei nicht gründlichster Reinigung eintreten müssen; letztere sei doch schwieriger als bei dem gewöhnlichen Hefentopf. Auch mit der Aufstellung ist es nach ihm eine precäre Sache. In der Hefekammer sei für einen solchen Apparat meist nicht genügend Platz; komme derselbe aber nach einem Nebenraume oder in die Maschinenstube, so müfsten Leitungsrohre für das Hefengut nach der Hefekammer führen und diese seien nach allgemeiner Erfahrung erst recht schwer rein zu halten.

Aus Kreisen der Praxis wird hieran anknüpfend die Frage aufgeworfen, ob es zweckdienlich sei, die Hefenmaische für zwei- und mehrfachen Betrieb in einem einzigen Apparate zu maischen, zu verzuckern, zu säuern und zu kühlen, mit Mutterhefe anzustellen, dann auf einzelne Hefegefäfse zu verteilen und in diesen gähren zu lassen. Heinzelmann meint, das hänge von den Räumlichkeiten und der Gröfse der Henze-Dämpfer in der betreffenden Brennerei ab. Soll die Hefe für drei bis fünf Bottiche in einem Apparate gemaischt etc. werden, so mufs der Apparat von einer solchen Gröfse sein, dafs er die für den vielfachen Betrieb erforderliche Maische aufnehmen kann; er mufs also in der Art eines Vormaischbottichs gebaut sein mit gutem Rühr- und Kühlwerk, mit doppelter Wandung und innen mit Kupfer ausgeschlagen; — Letzteres ist schon wegen Einwirkung der Milchsäure nothwendig. Ist der Henze-Dämpfer nicht grofs genug, so ist ein besonderer kleinerer Dämpfer für die Kartoffeln der Hefemaischung nothwendig. Bei solcher Anlage wird dann natürlich eine beträchtliche Ersparniss an Arbeitskraft eintreten, da man im Stande ist, das gröfsere Quantum Hefemaische mit einem Male zu maischen, leichter auf 40° bei der Säuerung zu erhalten und die ganze Maische auf einmal schnell abzukühlen. Man kann dann mit verschiedener Anstelltemperatur in den einzelnen Hefegefäfsen die Hefe für den Verbrauch zur Hauptmaische gähren lassen und der

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 29, S. 266.

Apparat kann nach dem Erkalten wieder von Neuem bemaischt werden. Trotzdem kann sich Heinzelmann, schon im Hinblick auf die Kosten der Einrichtung, zu einer bedingungslosen Befürwortung desselben nicht verstehen; er fordert jedoch die Brenner zu einer Discussion über die Frage der Hefemaischapparate auf.

Diese haben der Aufforderung Folge geleistet und es liegen eine Reihe von Aeufserungen aus der Praxis vor, welche der Hefeführung mit Maischapparaten von geeigneter Construction bei entsprechender Arbeitsweise doch ganz beträchtliche Vorzüge zusprechen [1]). Es wird zugegeben, dafs die einfachen Gefäfse, wie die alten von Paucksch, welche nur zur Einmaischung, nicht aber zugleich zum Säuern und Kühlen dienen, eine unnütze Geldausgabe sind. Ganz anders verhält es sich mit einem Apparate, welcher bestimmten Ansprüchen genügt. Er soll ein hoher, stehender, doppelwandiger Cylinder sein, um eine möglichst geringe Oberfläche zu bieten; dadurch wird die Abkühlung des Hefegutes und die Infectionsgefahr von aufsen möglichst vermieden. Die innere Wandung soll der Säuerung wegen aus Kupfer, das Rührwerk einfach und kräftig, die Reinigung leicht möglich sein. Apparate, welche diesen Anforderungen Rechnung tragen, werden bereits gebaut und von einer Seite wird besonders ein solcher der Firma J. Moegelin in Posen empfohlen, mit welchem man bei sorgfältiger Handhabung ein geradezu ideales Hefegut soll herstellen können. Die Arbeitsweise mit ihm ist folgende: Das Rührwerk wird in Gang gebracht, das nöthige Quantum Wasser, Malz und durchgesiebte Maische hineingethan und zwischen die beiden Zargen Dampf gelassen, bis die Maische sich auf 52 bis 53° R. angewärmt hat. Nachdem das Hefegut bei 50° R. eine Stunde lang der Verzuckerung überlassen blieb, wird es auf 42° R. abgekühlt, das Säuerungsmittel beim Gange des Rührwerkes hinzugethan und unter öfterem Umrühren bis zum Abend stehen gelassen. Abends wird das Hefegut auf 44° R., das Wasser zwischen den Zargen auf 50° angewärmt und der Apparat gut verschlossen. So hält sich die Masse bis zum nächsten Morgen auf 40 bis 41° R. Nachdem das Säuerungsmittel für die nächste Maischung abgenommen ist, wird auf 60° R. angewärmt und nach 15 Minuten mit dem Kühlen begonnen. Bei 24 bis 25° R. kann die Hefe hinzugethan, das Ganze auf die erforderliche Temperatur abgekühlt und in die Hefefässer vertheilt werden. — Mit diesen Auseinandersetzungen stimmen im Wesentlichen auch die Meinungen anderer zahlreicher Praktiker überein, welche theilweise mit anderen Apparaten unter anderen Bedingungen gearbeitet haben

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 31, S. 283; Nr. 32, S. 293.

und sich zu der Frage äufsern. Es scheint, dafs bei gröfserem, mindestens zweifachem Betriebe ein zweckentsprechender Hefemaischapparat, welcher auch zugleich zur Säuerung benutzt werden kann, unbedingt zu empfehlen ist. Es wird dadurch eine ganz bedeutende Arbeit für die einzelne Bereitung eines Hefegefäfses erspart und vor Allem durch die einfache und sichere Arbeitsweise unabhängig von der Aufsentemperatur und dem Hefequantum eine gleiche Säuerungstemperatur und gleiche reine Säure erzielt, sowie dementsprechend auch eine haltbare Hefe und bessere, gleichmäfsigere Spiritusausbeute erhalten. Solchen Urtheilen gegenüber dürfte eine gesteigerte Aufmerksamkeit zwecks Reinhaltung eventueller Rohrleitungen für den Fall, dafs der Apparat nicht in der Hefekammer selbst aufgestellt werden kann, nicht so schwer ins Gewicht fallen.

Heinzelmann berichtet gleichfalls über häufig und gerade wieder in der letztjährigen Campagne zu beobachtende Ursachen schlechter Vergährungen und mangelhafter Alkoholausbeuten in den Brennereien [1]) und knüpft hieran Vorschläge für die Praxis. In den weitaus meisten Fällen war die Ursache für die schlechte Vergährung der Maischen auf das mangelhafte Malz, in anderen auf die Entschaler [2]) und die Hefebereitung zurückzuführen; unnormale Säurebildung in den Maischen wurde selten festgestellt. Sehr häufig sieht man sich gezwungen in Folge zu kleiner Malztennen, mit nicht ausreichenden Mengen oder noch zu jungem Malze zu arbeiten; die übeln Folgen bleiben später nicht aus. Bei dieser Gelegenheit sei es gestattet, auf die Vorzüge einer rationellen Kasten- und Hordenmälzerei, namentlich bei beschränktem Raume, hinzuweisen, welche von Dr. Lange [3]) hervorgehoben werden; auf dieselben an dieser Stelle näher einzugehen, müssen wir uns versagen. Bei Benutzung eines Entschalers wird noch vielfach gefehlt. Es ist für eine zweckmäfsige Verwendung dieses modernen Apparates unbedingt erforderlich, das Malz sehr fein gequetscht der Maische im Vorbottich zuzusetzen, damit nicht später beim Entschalen zu viel Malz aus der Maische entfernt wird. Zwei- und dreimal mufs in recht eng gestellter Malzquetsche alles Malz behandelt werden. Die Art des Entschalens der Maischen, die Zeit, in welcher es stattfindet, hat auf die mehr oder weniger gute Ausnutzung des Malzes grofsen Einflufs. Das Entschalen der abgekühlten Maische ist stets dem der warmen vorzuziehen, der Apparat soll in der letzten Zeit des Kühlens der Maische enttrebert werden. — Auch in der Hefe-

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 50, S. 458 u. 459. — [2]) Vergl. Jahrb. d. Chem. 1899, S. 337 u. 338. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind., Nr. 18, S. 163.

bereitung werden noch vielfach Fehler begangen [1]). Die Verwendung von Grünmalzhefen mit geringem Zuckergehalte an Stelle der viel haltbareren, concentrirteren und kräftiger wirkenden Maischhefe findet noch vielfach statt und an manchen Stellen scheint man noch nicht zu wissen, dafs als Anstellhefe keine Bäckerhefe benutzt werden soll. Die vorzüglichen Eigenschaften der Reinhefe Rasse II der Hefezuchtanstalt des Vereins der Spiritusfabrikanten werden noch immer nicht überall genug gewürdigt. Das Sterilisiren des Hefegutes durch Ankochen nach beendeter Säuerung auf über 60° R. ist nothwendig. Die dem verzuckerten Hefegut zuzusetzende saure Hefemaische, welche zur Gewinnung reiner Milchsäure dienen soll, darf nicht, wie es häufig geschieht, der sterilisirten sauren Hefemaische entnommen werden, denn in dieser sind die Milchsäurestäbchen abgetödtet; das der frischen Hefemaische zuzusetzende saure, nicht aufgekochte Hefegut soll ungefähr ein bis zwei Liter betragen und demselben nach der Verzuckerung zugegeben, sowie ein- bis zweistündlich umgerührt werden.

Die Fragen bezüglich der besten Temperaturführung für Gährung und Nachgährung, zu deren Beantwortung Delbrück [2]) im letzten Jahre die Praxis aufforderte, sind bereits im vorjährigen Berichte charakterisirt. Es sind neue Zuschriften eingegangen. Brennmeister Kremmling [3]) hält es für nachtheilig, wenn bei dem Gährungsprocesse der Maischen allzu ängstlich auf niedere Temperaturen gesehen wird. Selbst bei einer Erwärmung der Maischen bis 24 und 25° R. hat er niemals nachtheilige Folgen verspürt, ja er hält nach solchen Erfahrungen diese Temperatur inne, denn dann kämen ihm selbst bei starkem Froste keinerlei Störungen vor. Die Maischen zeigen vor dem Abbrennen in solchem Falle 22 bis 23° R. und waren namentlich im letzten Jahre (1900) Nachgährung und Ausbeute bei einer Temperatur des Gährraumes von 15 bis 18° R. aufserordentlich gute. Zu kalt soll das Gährlocal niemals werden dürfen, und wenn in demselben, wie es dem Berichterstatter vorgekommen ist, die Temperatur des Morgens bei strenger Kälte bis auf 7° herabsinkt, dann bleiben die Folgen natürlich nicht aus. Eine Dampfheizung, welche in dem erwähnten Falle angelegt wurde, bewährte sich und behob die Nachtheile; ihre Regulirarbeit ist namentlich für die Nacht ein zweifelloser Vortheil. — Früher, als man die Maische noch nicht abkühlte und mit reiner Grünmalzhefe arbeitete, kamen wohl 27 und 28° R. vor und die Folge war eine mangelhafte Nachgährung und die Bil-

[1]) Vergl. d. Jahrb. 1899, S. 339 u. 340, sowie Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 4, S. 27. — [2]) Dieses Jahrb. 1899, S. 342 u. 343. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 9, S. 73.

dung schädigender Säuren; heute hat man genug Mittel, sich gegen letztere zu wehren. Ist die Säure in der Hefe rein und in entsprechender Menge vorhanden, so ist eine Befürchtung für schlechte Nachgährung unbegründet, gleichgültig, ob der Thermometer einen oder zwei Grade mehr anzeigt.

G. Frede[1]) empfiehlt für recht kalte Tage möglichst hohe Endtemperatur zur Nachgährung. Er geht bis 26° R. Dies erreicht er, indem er die Maischen erst bis 19° R. anwärmte, dann durch Kühlen die Temperatur so regelte, dafs dieselbe während der Hauptgährung sich bis 23° erhöhte und das Kühlwasser rechtzeitig abstellte. Es konnte dann vor dem Abbrennen ein ebenso günstiger Vergährungs- und Säuregrad festgestellt werden, wie bei Maischen mit niederer Temperatur und der Nachgährung zu wärmerer Jahreszeit. Liefs man die Temperatur von vornherein auf 23° steigen, hielt sie dann durch Kühlen auf gleicher Höhe und steigerte sie zur Nachgährung auf 25 bis 26°, dann wurde vor dem Abbrennen oft ein um 0,1 bis 0,2° höherer Säuregehalt und ebenso eine weniger günstige Vergährung festgestellt[2]). Maischen mit so hoher Endtemperatur ergaben nach dem amtlichen Mefsapparate 0,1 bis 0,15 Proc. geringere Alkoholausbeuten als solche mit einer Endtemperatur von 23° R. Trotzdem bleibt Frede ein Anhänger der hohen Temperatur bei grofser Kälte. Sie bietet gröfsere Sicherheit im ganzen Betriebe; durch eine etwas zu weitgehende Abkühlung kann ein viel gröfserer Ausfall stattfinden. Auch hier spielt natürlich die Heizbarkeit des Gährraumes eine Rolle und ebenso ist für die ganze Frage die Einrichtung der Bottichkühlung von fundamentaler Bedeutung. Für Anwendung von beweglichen Wärme- und Kühlschlangen und die hierbei empfehlenswerthe Arbeitsweise machen wir auf das Verfahren von Hesse-Marxdorf[3]) aufmerksam (Inhaber Ingenieur Briestlein in Bromberg), welches in einer Beilage zu mehreren Nummern der Zeitschrift für Spiritusindustrie, Jahrgang 1900, eingehend geschildert ist und sowohl in seiner wissenschaftlichen Begründung wie praktischen Handhabung durch mancherlei Vorzüge sehr beachtenswerth erscheint. Ebenso sei auf dieser Stelle auf eine Vorrichtung zum Bewegen und Lüften der Maische nach der Hauptgährung von Herrn Brauereiinspector Maass[4]) verwiesen.

Destillation und Rectification. Durch eine Anfrage angeregt, macht Hesse-Marxdorf[5]) praktische Vorschläge über

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 23, S. 212. — [2]) Vergl. hiermit die Ansicht Delbrück's von der ganz verschiedenen Bedeutung der Temperatur für An- und Nachgährung im Jahrg. 1899 des Jahrb. f. Chem., S. 342. — [3]) D. R.-P. 44372. — [4]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 52, S. 480; Gebrauchsmuster 132198. — [5]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 7, S. 53.

das Abbrennen entschalter Maischen bei den continuirlichen Apparaten älterer Construction. Nach Aufstellung eines Entschalungsapparates stellen sich zuerst neue Schwierigkeiten ein; man ist häufig gezwungen, das Brennen zeitweise zu unterbrechen, weil Maische und Druck im Apparate ansteigen. Der Dampf mufs so lange abgestellt werden, bis ein normales Verhältnifs zwischen Maischezuflufs und Druck wieder hergestellt ist. Die Folge hiervon ist, dafs die Maische nicht rein entgeistet werden kann. Die Ursachen dafür, dafs entschalte Maischen sich nicht so gut abbrennen lassen, als nicht entschalte, liegt nach Hesse daran, dafs erstere kälter in den Apparat eintreten. Dies wiederum wird dadurch bedingt, dafs, falls die gesammte Maische durch Entschalungsvorrichtungen wie von Müller, Hintze und Goebel, sämmtlicher Schalen, Zellengewebe, trockenfaulen Stückchen beraubt ist, letztere eine völlig homogene Masse darstelle. Wenn nun eine solche Maische durch die Spirale gepumpt wird, schiebt sie sich ganz gleichmäfsig durch dieselbe hindurch, weil die Fragmente fehlen, welche sonst eine Ausgleichsbewegung fördern. Dadurch findet nur eine theilweise Erwärmung der Maische statt, ca. 1 cm weit von den Seiten nach der Mitte der Maische zu um die Spirale herum, der innere Kern bleibt kalt. Da nun die nicht genügend warme Maische von heifsem Dampfe nicht nach unten gelassen wird, treten Störungen beim Abtreiben ein. Ist die Maische bei dem Austritte aus dem Apparate nicht alkoholfrei, so ist die gleiche Ursache schuld; sie tritt zu kalt in den Apparat ein.

Zur Abstellung der Uebelstände macht Hesse mehrere Vorschläge, von denen der sicherste und empfehlenswertheste der zu sein scheint, dafs man die Maische entgegengesetzt in die Spirale des Condensators eintreten läfst, nicht von unten, wie unter gewöhnlichen Verhältnissen, sondern von oben, so dafs sie sich bis zu ihrem Austritte nach der Maischcolonne von unten her so und so oft überschlagen mufs, wodurch sie sich an den Wandungen der Spirale stark erwärmt.

Bei dem nach Gründung der Centrale für Spiritusverwerthung besonders intensiven Bestreben der Fabrikanten, den weitestgehenden Verbrauch von denaturirtem, also steuerfreiem, Spiritus zu technischen Zwecken zu fördern, ist es von Wichtigkeit, dafs es mehr wie bisher gelingt, ohne grofse Mühe und Kostenaufwand direct aus der Maische ein Destillat von ca. 93 Proc. nach Tralles zu erzielen. Um die bisherigen Brennapparate leistungsfähiger zu gestalten, liefsen es sich daher in letzter Zeit die Apparatebauer angelegen sein, neue Dephlegmatoren zu construiren. Die Maschinenfabrik A. Wagner, Küstrin, hat nun einen ganz neuartigen Dephlegmator von geradezu verblüffender Einfachheit

geliefert. J. Scheibner hat denselben an der Hand von Zeichnungen in Nr. 28 der Zeitschrift für Spiritusindustrie 1900 genau beschrieben und eingehenden Prüfungen unterworfen. Die bahnbrechenden, sinn- und erfolgreichen Ideen von Rob. Ilges, unter Abschaffung der Siebcolonne den Destillationsprocefs bei möglichst niedrigem Drucke zu bewirken, kommen bei dem Wagner'schen Dephlegmator in gedrängter Form und unter Verwerfung aller bekannten Systeme zum Ausdruck. Das Resultat der Prüfung lautet für den neuen Apparat überaus günstig, der Verbrauch von Kühlwasser war ein geringer, die Wärmeausnutzung eine gute, als Alkoholausbeute kann eine solche von 94 Proc. Tralles mit Leichtigkeit erzielt werden.

In dem Journal of the Society of Chemical Industry, Vol. XVIII, beschreibt der Erfinder Scott[1]) ein Verfahren zum Reinigen von Branntwein, welches darauf beruht, dafs durch Einführung von kalter Luft unter 0° in den frisch destillirten Branntwein eine Oxydation der denselben noch verunreinigenden höheren Alkohole, wie Butyl- und Amylalkohol, des Furfurols etc. herbeigeführt wird. Die gebildeten Aether werden von dem mehrere Stunden andauernden Luftstrome theilweise mit fortgerissen.

Verschiedenes. Für ein Verfahren zur Reinigung von Melasse zum Zwecke ihrer Verwendung bei der Prefshefenerzeugung erhebt M. Fuhrmann-Brünn Patentanspruch[2]). Die bisherigen Versuche, die Melasse mittelst Säuren in Bezug auf Farbe und Geruch zu ändern, haben den gewünschten Erfolg nicht gehabt, da in erster Reihe die Eiweifs- und sonstigen organischen Verbindungen die Melasse ungeeignet zur Prefshefefabrikation machen. Fuhrmann will die Reinigung durch zweckmäfsige Behandlung der Melassen, gleichviel ob neutraler, alkalischer oder saurer Natur und in beliebig verdünntem Zustande, mit Alaun bei 70° C. erreichen. Der überschüssige Alaun wird durch Kalk entfernt und das Resultat der Arbeit soll eine klare und geruchfreie, zur Prefshefefabrikation bestens geeignete Melasse sein.

Die auf Anregung des Geh. Rath Prof. Delbrück angestellten überaus zahlreichen Versuche der Rohrreinigung mittelst Hindurchpumpen von kaltem Wasser haben in keinem Falle zu wirklich befriedigenden Resultaten geführt[3]). „Alles Pumpen ist vergeblich! mit kaltem Wasser ist eine vollkommene Reinigung der Leitungen nicht zu erzielen, selbst wenn man stundenlang Wasser hindurchschickt.“ Es bleibt daher bei der möglichst peinlichen Reinigung nach den alten bewährten Methoden.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 33, S. 302. — [2]) D. R.-P. 108334; Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 2, S. 10. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 3, S. 18.

Am 1. April 1899 wurden von der Behörde Betriebsbestimmungen erlassen, welche für Dampffässer, sobald in diesen die Dampfspannung um zwei Atmosphären hinter der in dem Dampferzeuger zurückbleibt, die Anbringung von Reducirventilen anordnen. Unter diese Dampffässer gehört auch der Henze-Dämpfer und der obige Fall wird wegen der heute durchweg üblichen hohen Kesselspannungen in der Mehrzahl der Brennereien vorliegen. Aus diesem Grunde hat Oelkers[1]) eine grofse Anzahl der bekannten Dampfdruckminderer einer Beschreibung und Kritik unterworfen. Nach ihm[2]) haben die Erfahrungen ergeben, dafs alle bisherigen Constructionen ihren Zweck verfehlen mit Ausnahme weniger für gering reducirte Spannungen, welche für Henze-Dämpfer nicht zu gebrauchen sind. Er erachtet daher die behördliche Verfügung für verfehlt und ist der Meinung, dafs statt des Reducirventiles und des noch aufserdem geforderten Sicherheitsventiles zusammengenommen ein Hochhubventil viel geeigneter und zuverlässiger wäre.

Das Bestreben der „Centrale", den Verbrauch von denaturirtem Spiritus zu technischen Zwecken möglichst zu fördern, wird von der Verwaltung und Gesetzgebung nach Kräften gefördert: durch Aufträge, Tarifermäfsigungen, Befreiung von der Gebrauchsabgabe, Rückvergütung der Maischraumsteuer, der aus der Brennsteuer sich ergebenden Denaturirungsprämie etc. Andererseits läfst es sich der Verwerthungsverband angelegen sein, die bisherigen Apparate, bei welchen Spiritus verbraucht wird, möglichst zu vervollkommnen und neue Gebiete für seine Verwendung zu schaffen[3]). Hier erinnern wir nur daran, dafs die Koch- und Heizapparate immer mehr vervollkommnet werden, dafs feststehende Motoren, kleinere Locomobilen und Locomotiven bereits durch Spiritus getrieben werden und dafs nach den gelungenen Versuchen der Motorenfabrik Oberursel[4]) auch der Spirituspflug bald eine Thatsache sein wird. So kommt es, dafs die Menge des in Deutschland steuerfrei abgegebenen denaturirten Spiritus von 13,3 Mill. Liter im Jahre 1887/88 auf 66 Mill. Liter in 1900/1901 gestiegen ist. Es ist wohl anzunehmen, dafs der Verbrauch an Arbeitsspiritus immer mehr und mehr wachsen und den Producenten bei genügendem Absatze auch trotz niedriger Preisstellung einen angemessenen Gewinn für die Zukunft sichern wird. Grundbedingung ist freilich hierfür, dafs nicht eine Ueberproduction Platz greift, vor deren Gespenst wir nach Märcker[5]) jetzt schon stehen.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1900, Nr. 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16 und 19. — [2]) Ibid. Nr. 37, S. 341. — [3]) Ibid. 1900, Nr. 20, S. 182. „Permanente Ausstellung in Berlin." — [4]) Ibid. 1900, Nr. 31, S. 283. — [5]) Ibid. 1900, Nr. 13, S. 112 ff.

Märcker warnt die Landwirthe, welche nach den Erfolgen des Verwerthungverbandes die Rettung aus ihrer schlechten Lage in der Neuerrichtung von Brennereien sehen, vor einer überstürzten Vermehrung derselben, denn eine solche müfste nach Ueberschreiten der durch die vorliegenden Verhältnisse bestimmten Grenze fraglos zu einem Preisrückgange und damit zu dem Ruine des Gewerbes führen. Märcker giebt der Hoffnung Ausdruck, dafs das unnatürliche Drängen zur Erweiterung und Vermehrung der Brennereien wie der anderen landwirthschaftlichen Gewerbe dann von selbst aufhören wird, wenn erst der für nicht allzu ferne Zeit bevorstehende Abschlufs von Handelsverträgen dem Landwirthe durch ausgiebigen Schutz lohnenden Getreidebau sichert.

Wirthschaftliches. Die im Herbst 1899 gegründete Spirituscentrale hat das erste Jahr ihrer Thätigkeit hinter sich und, wie man nicht anders sagen kann, mit grofsem Erfolge. Sie hat es verstanden, den Preis des Spiritus auf einer Höhe zu halten, welche dem Gewerbe eine auskömmliche Existenz verschafft hat, ohne dafs durch einen zu hohen Preis der Absatz des Spiritus geschädigt worden wäre. Die Centrale sucht den Schwerpunkt der Verwendung des Spiritus, wie schon oben angegeben, auf das technische Gebiet zu verlegen und den für diese Zwecke erforderlichen Spiritus möglichst billig zu liefern. Für diesen Zweck ist in neuerer Zeit der Denaturirungszwang eines gewissen Antheiles der Erzeugung jeder gröfseren Brennerei in Vorschlag gebracht worden und unterliegt demnächst der Berathung des Reichstags. Wenn derselbe angenommen würde, könnte eine vollkommen getrennte Preisbildung von Spiritus für Trinkzwecke und Spiritus für technische Zwecke, Beleuchtung und Krafterzeugung erfolgen, d. h. man würde ohne Bedenken den Preis des Trinkbranntweins in mäfsiger Weise erhöhen können, um dagegen den Preis des Spiritus für technische Zwecke etc. zu verbilligen. Auf diese Weise wäre mit Leichtigkeit zu erreichen, dafs der Spiritus verhältnifsmäfsig billiger als das Petroleum geliefert werden könnte. Es würde damit ein ganz neuer, in seinen Folgen für Landwirthschaft und Technik unabsehbarer Zeitabschnitt anbrechen, in welchem wir bezüglich der Licht- und Krafterzeugung ganz auf eigene Füfse gestellt werden könnten.

5. Essigfabrikation.

Ueber Nährstoffe für Essigpilze[1]) berichtet Dr. Wilke. Er macht zunächst darauf aufmerksam, dafs Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure und Chlor im Wasser einen direct schädlichen Einflufs ausüben und daher ein Wasser, falls es diese Bestandtheile in zu starkem Mafse enthält, zu verwerfen ist. Ein Gleiches soll bei zu hohem Eisengehalte geschehen, weil die Verbindung des Eisens mit Gerbstoff im Essig Ursache zu dessen Schwarzfärbung sein kann. Gröfsere Mengen von Kalk und Chloralkalien verbieten die Zugabe von Gyps und Magnesiasalzen, weil dann durch Umsetzungen der Salze die Möglichkeit zur Entstehung von Verbindungen gegeben ist, welche der Entwickelung der Bacterien schaden. Die Hauptquelle, aus welcher die Bacterien ihre Nahrung schöpfen, bilden die phosphorsauren Alkalisalze, ferner Kohlehydrate und Stickstoffverbindungen. Für den praktischen Betrieb ist es nothwendig, dafs diese Nährsalze concentrirt zu haben sind. Da die Nährsalze zwar den Essigbildungsprocefs befördern, dabei aber auch die Temperatur der Bildner erhöhen und da ferner die Essigbacterien nur bestimmte Temperaturen ohne Schaden vertragen (Maximum im Essigbildner circa 32°), so ist es nöthig, in den heifsen Sommermonaten das dem Denaturat resp. der leichten Maische sonst zugesetzte Quantum Nährsalze auf zwei Dittel bis drei Viertel der vorherigen Menge zu vermindern[2]).

Den Nachweis von Aldehyd benutzt Dr. Carl Böttger[3]) zur Unterscheidung des Gährungsessigs, welcher stets aldehydhaltig ist, von verdünnter Essigsäure. Es dient ihm hierzu die Eigenschaft farbloser Lösungen von kleinen Mengen Resorcin oder Pyrogallol in concentrirter Schwefelsäure in Flüssigkeiten, welche Aldehyd enthalten, bei vorsichtigem Ueberschichten intensiv rothbraun gefärbte Ringe zu erzeugen.

Den verschiedenen automatischen Aufgufsverfahren, welche neben Ersparnifs an Personal eine möglichst regelmäfsige und gleichartige Bedienung der Essigbildner als Hauptbedingung einer guten Ausbeute bei der Schnellessigfabrikation bezwecken, haften noch manche Mängel an. Entweder ist das Aufgufsquantum bei den einzelnen Bildnern verschieden oder die Flüssigkeit fliefst zu langsam auf die Apparate oder auch die Vertheilung des Gusses ist nicht gleichmäfsig. Diese Mängel sind nach Rothenbach durch eine Aufgufsweise von Lenze in Iserlohn bei der Bedienung

[1]) Die deutsche Essigind. 1900, Nr. 16, S. 121. — [2]) Rothenbach in der deutschen Essigfabrikation 1900, Nr. 21, S. 161 u. 162. — [3]) Chem.-Ztg. 1900, Nr. 75; Die deutsche Essigind. 1900, Nr. 40, S. 314.

von Schnellessigbildnern aufgehoben resp. auf ein Minimalmafs beschränkt und dabei die Concentrirung der einzelnen Arbeitsvorrichtungen nach Möglichkeit durchgeführt worden. Wir verweisen auf den Originalartikel [1]).

Lentze hat sich einen Apparat nebst zugehörigem Verfahren zur Herstellung von starkem Essig unter Anwendung nur je eines Bildners patentiren lassen [2]). Bis jetzt war die Erzeugung von Essigsprit nur unter gleichzeitiger Anwendung von mehreren Bildnern möglich, für mehr als 12 Proc. Essigsäurehydrat war ein System von drei bis vier derselben nothwendig. Das neue Verfahren beruht darauf, dafs die zur successiven Verstärkung des Productes dienenden Zusätze von Alkohol nicht mehr dem Ablaufe der einzelnen Apparate zugemengt und mit diesem einem folgenden zweiten, dritten oder vierten Apparat zugeführt, sondern innerhalb eines einzigen zur Verwendung gelangenden Apparates in denjenigen Schichten direct auf die Spähne vertheilt werden, in welchen die Umbildung des oberhalb aufgegebenen Alkohols in Essigsäure bereits ganz oder doch zum gröfsten Theil beendigt ist. Ueber die Gesammtverluste bei der Benutzung des Verfahrens liegen Zahlen nicht vor.

[1]) Die deutsche Essigind. 1900, Nr. 7, S. 50—52. — [2]) Ibid. 1900, Nr. 24, S. 185.

Technologie der Fette und Erdöle.

Von

J. Lewkowitsch.

A. Fette und Wachsarten.

Literatur. M. Tortelli: Metodi generali di Analisi dei Grassi e delle Cere. Torino 1901.

Das vorliegende Buch ist ein Abdruck aus der Nuova Enciclopedia di Chimica. In seiner ganzen Anlage lehnt es sich durchaus an bekannte Werke an. Den italienischen Fachgenossen, für die die Fettanalyse bei der wichtigen Rolle, die das Olivenöl in Italien spielt, von besonderer Wichtigkeit ist, wird das Werk in erster Linie willkommen sein. Die Einreihung zahlreicher Tabellen in die Beschreibung allgemeiner Methoden, der kritische Ton des bekannten Verfassers und besonders der vom Verfasser erbrachte Nachweis, dafs in den aus den Fetten und Oelen abgeschiedenen Fettsäuren sich geringe Mengen nur mittelst alkoholischen Kalis verseifbarer Substanzen befinden, sowie die Anführung neuester Publicationen, werden das Werk auch weiteren Kreisen zur erfrischenden Lectüre machen.

Allgemeines.

Unter dem Titel: „Untersuchungen über die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter“ veröffentlicht Reinmann [1]) eine lange Abhandlung, die leider trotz des verwendeten Fleifses keinen Fortschritt bedeutet. Der Verfasser kämpft gegen die Ansicht Duclaux' an, dessen Arbeit er aber nur aus zweiter Hand und ebenso wie sein Gewährsmann falsch (selbst die Jahreszahl) citirt [2]).

---

[1]) Centralbl. f. Bacteriol., Parasitenkunde u. Infectionskrankheiten 1900, S. 131, 166, 177. — [2]) Derselbe Fehler ist schon früher von Geitel [Jahrb. 7, 368 (1898)] gerügt worden.

Duclaux verlangt als erstes Stadium Hydrolyse der Fette und erst dann Oxydation durch Luftzutritt. Wird die erste Stufe ausgeschlossen, so kann wohl, wie Reinmann beobachtete, das Ranzigwerden ausbleiben, ohne dafs jedoch diese Thatsache Duclaux widerlegt. — Der Nachweis, dafs Mikroorganismen oder Fermente nicht nothwendigerweise das Ranzigwerden bedingen, ist zwar nicht neu, aber in seiner ausführlichen experimentellen Begründung recht annehmbar.

Noch weniger befriedigend ist eine Arbeit I. Nagel's[1]): „Ueber die Ranzigkeit der Fette", da man jeden Beleg dafür vermifst, wie dem Verfasser der Nachweis gelungen ist von allen folgenden zahlreichen Körpergruppen in ranzigen Fetten: 1. Freie Fettsäuren, gesättigte wie ungesättigte; 2. hydroxylirte Säuren der Fettreihe; 3. Lactone und Anhydride der Fettsäuren; 4. Alkohole, wie Butyl-, Amyl-, Caproyl- und Caprylalkohol; 5. Ester der gesättigten, ungesättigten sowie hydroxylirten Fettsäuren der aliphatischen Reihe und einbasischen sowie auch zweibasischen Alkohole, wie Butyl-, Caproyl-, Caprylalkohol, endlich Glycolalkohol u. a. m.; 6. gesättigte Aldehyde (Butyraldehyd etc.) und ungesättigte Aldehyde (Acroleïn, Oenantaldehyd); 7. Acetale, entstanden aus den genannten Aldehyden und Alkoholen; 8. Terpene. — Man wird daher auch berechtigt sein, Zweifel zu hegen an der technischen Ausführbarkeit der darauf begründeten Verfahren, die bei Gegenwart sämmtlicher erwähnten Gruppen die folgenden Operationen umfassen: Entfernung der freien Fettsäuren mittelst Wasserglaslösung, Erhitzen der Fette mit concentrirten Lösungen von Soda oder kaustischer Soda während einiger Stunden behufs Verseifung der Lactone und Anhydride, Abscheidung der Aldehyde mittelst Bisulfitlösung, Zersetzung der nicht flüchtigen Acetale durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und endlich Behandlung der Fette mit mehr oder minder überhitztem Wasserdampf (von 100 bis 170°) bei gleichzeitigem Durchleiten eines indifferenten Gases, in dessen Atmosphäre das Fett erkalten lassen wird, wenn man nicht im Vacuum zu arbeiten vorzieht. — Die Operationen soll man in beliebiger Reihenfolge vornehmen und diejenigen auslassen können, welche eine vorangegangene Untersuchung der Fette überflüssig erscheinen lassen.

Auf andere, den gleichen Gegenstand behandelnde Publicationen kann nur verwiesen werden. [M. Rubner[2]), Hanus[3]), Hanus u. Stocky[4]), Bialobrzewski[5]).]

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 1900 (23), S. 173. — [2]) Arch. f. Hyg. 38, 67; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 734. — [3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genufsm. 1900 (3), S. 324. — [4]) Ibid. 1900 (3), S. 606. — [5]) Farmazeft 9, 1339 (1899); Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 33.

Systematik. — Neue Fette. — Bestandtheile der Fette und Wachsarten.

Die synthetische Darstellungsmethode der Triglyceride aus Allyltribromid und den entsprechenden Silbersalzen ist von A. Partheil und J. v. Velsen[1]) zu einem praktischen Verfahren ausgearbeitet worden. Die Genannten haben Triacetin, Tributyrin, Trilaurin, Tripalmitin, Tristearin und Trioleïn dargestellt und deren Constanten, soweit ein Vergleich möglich war, mit den von Scheij[2]) angegebenen übereinstimmend gefunden.

Versuche Béhal's[3]), die Glyceride der Ameisensäure darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate. Bei der Einwirkung des gemischten Anhydrides der Ameisensäure und Essigsäure auf Glycerin entstand der Essigsäurediameisensäureester des Glycerins: $C_3H_5(OC_2H_3O)(OCHO)_2$.

Die Zahl der Beobachtungen, welche auf die Existenz von gemischten Glyceriden in den Fetten hinweisen, mehren sich, und es ist sogar nach den Beobachtungen von Geitel und van der Want's[4]) wahrscheinlich, dafs ein gemischtes Glycerid von einer Molekel einer zweibasischen Säure — Japansäure — und einer Molekel einer einbasischen Fettsäure — Palmitinsäure — in der Natur — im Japanwachs — vorkommt. Diese Japansäure, die nun mit Sicherheit als nach der Formel $C_{20}H_{40}(COOH)_2$ zusammengesetzt erkannt worden ist, ist die erste in natürlichen Fetten vorkommende zweibasische Säure, und damit wird nun eine weitere Schranke niedergerissen, die man der Natur gezogen hatte. Die Gegenwart dieser Säure erklärt vielleicht die Thatsache, dafs die früher beschriebene Methode der Stearinsäurebestimmung gerade im Falle des Japanwachses versagte[5]).

Eine neue, mit der Linolsäure isomere Säure — Telfairiasäure, $C_{18}H_{32}O_2$ — hat H. Thoms[6]) aus dem Koëmeöl [von Thoms Telfairiaöl genannt[7])] isolirt. Der niedrige Schmelzpunkt des Tetrabromides spricht für die Individualität der Säure.

Die folgenden Fette und Oele sind als neu beschrieben worden: Maripafett von Palma maripa — van den Driessen Mareeuw[8]) —, seinem Gehalte an flüchtigen Fettsäuren nach in die Familie des Palmkern- und Cocosfettes gehörend; Rennthierfett — Karassew[9]), Tischtschenko[10]) —, durch hohen Stearin-

[1]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 269. — [2]) Jahrb. 9, 353 (1899). — [3]) Ann. Chim. Phys. 20, 411; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 314. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 61, 151 (1900). — [5]) Jahrb. 6, 379 (1896). — [6]) Arch. d. Pharm. 1900 (238), S. 48. — [7]) Vergl. Jahrb. 9, 354 (1899). — [8]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 245; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 638. — [9]) Chem.-Ztg. 1899, S. 659. — [10]) Journ. d. kaiserl. russ.-techn. Ges. 1900 (34), S. 63; Chem.-Ztg. 1900, S. 152.

gehalt charakterisirt, wie es nach der Lebensweise des Thieres zu erwarten war; ferner das fette Oel von Camellia Drupifera — Pottier[1]) — und die noch wenig charakterisirten Oele von Louc-Muc-Samen — Milliau[2]) — und das Oel der Mucedineen — Boidin[3]) —, deren Mycel im jungen Zustande 20 bis 47 Proc. des Oeles enthalten soll.

Von Interesse ist die physiologische Beobachtung von V. Henriques und C. Hansen[3]), dafs die Consistenz vieler Thierfette wächst mit der Entfernung von der Oberfläche, so dafs das unter der Haut liegende Fett den niedrigsten Schmelzpunkt und das in der Mitte des Thieres angesammelte Fett den höchsten Schmelzpunkt hat.

Auf die Arbeiten A. Albitzky's[4]), Beitrag zur Kenntnifs von den Isomerieverhältnissen der „Oel-, Elaïdin-, Eruca- und Brassidinsäure" und über Chlorstearinsäure[5]), kann hier wegen ihres vorwiegend wissenschaftlichen Interesses nur verwiesen werden. Praktische Bedeutung hat der weitere Aufsatz desselben Autors: Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren. Die Darstellung der Säureanhydride auf diesem Wege ist schon vor 10 Jahren von Lewkowitsch[6]) als allgemeine Reaction beschrieben worden. Doch hat Albitzky die folgenden Anhydride rein dargestellt: Palmitinsäureanhydrid, Stearinsäureanhydrid, Oelsäureanhydrid, Erucasäureanhydrid und (zusammen mit Emaljanoff) Elaïdinsäureanhydrid. Auch wiederholt Albitzky dabei die von Lewkowitsch bereits damals geübte Kritik an dem Benedikt-Ulzer'schen Verfahren der Acetylzahlbestimmung[7]). Es sei dies darum hier betont, weil in Deutschland noch immer die fehlerhafte Methode ihre Anhänger findet.

Bei der Behandlung von Ricinoleïnsäure mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure in der Kälte erhielt Kasansky[8]) je nach den Bedingungen Monobrom- und Dibromstearinsäure, so dafs also die Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt worden sein mufste. Da beim Reduciren der Bromproducte nur Stearinsäure erhalten wurde,

---

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 111. — [2]) Rev. Prod. Chim. 2 (22), 338. — [3]) Overs. ov. Vid. Selsk. Forh. 1900, p. 225; Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 210. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 1900 (61), S. 65. — [5]) Ibid. 1900, S. 94. — [6]) Proc. Chem. Soc. 1890, p. 72, 91. — [7]) Dieses Verfahren beruht auf dem Kochen der Fettsäuren mit Essigsäureanhydrid und Bestimmung der Verseifungszahl der mit Wasser ausgekochten Reactionsproducte. Lewkowitsch hat jedoch gezeigt, dafs alle Fettsäuren hierbei Anhydride bilden, die nicht vollständig hydrolysirt werden, so dafs auch hydroxylfreie Fettsäuren Acetylzahlen liefern. Das richtige Verfahren besteht in der Bestimmung des von den Hydroxylgruppen aufgenommenen Acetyls als Essigsäure (vergl. Chem. Analysis of Oils, Fats and Waxes. London 1898, p. 163; Jahrb. 6, 383; 7, 373; 9, 354). — [8]) Journ. f. prakt. Chem. 1900 (62), S. 363.

so kann man hieraus schliefsen, dafs die Hydroxylgruppe der Ricinoleïnsäure nicht dem doppelt gebundenen Kohlenstoffpaare benachbart ist und dafs somit die Goldsobel'sche Constitutionsformel:

$$CH_3-(CH_2)_5-CH\,.\,OH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Falls man die Ersetzbarkeit der Hydroxylgruppe (durch Brom) dadurch verhindert, dafs man die Ricinoleïnsäure vor der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure acetylirt, sollte man zu einer acetylirten Hydroxystearinsäure gelangen. In der That wurde eine solche erhalten und die daraus dargestellte Hydroxystearinsäure soll nach Kasansky von den bereits bekannten Isomeren verschieden sein.

Analytische Untersuchungsmethoden.

Die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren hat eine wichtige Verbesserung seitens Tortelli und Ruggeri[1]) erfahren, wie der Berichterstatter aus eigener Erfahrung bestätigen kann. Die Genannten haben gezeigt, dafs die unbefriedigende Uebereinstimmung in den Werthen, wie sie von verschiedenen Beobachtern angegeben waren, darauf zurückzuführen sei, dafs bei der Muter'schen Modification der Varrentrapp'schen Methode auf genaues Einhalten einer bestimmten niedrigen Temperatur nicht genügend geachtet worden war und dafs die einzuwiegende Menge bisher viel zu klein genommen wurde. Daher sind auch die von Tortelli und Ruggeri erhaltenen Zahlen die höchsten bisher constatirten und müssen schon darum als die richtigsten angesehen werden. Leider geht jedoch nicht, wie bisher, mit der Feststellung der Jodzahl der flüssigen Säuren — wofür der Name „absolute Jodzahl" vorgeschlagen wird — die Bestimmung der absoluten Menge der flüssigen Fettsäuren Hand in Hand. Wenn auch zugegeben werden mufs, dafs die nach der Varrentrapp-Muter'schen Methode erhaltenen Zahlen um mehrere Procente sich von den wahren Werthen entfernen, so ist doch die Annäherung in vielen Fällen der vollständigen Ungewifsheit vorzuziehen.

Für die Bestimmung von Glycerin in Fetten und Seifen hatte Jean[2]) die Laborde'sche Methode empfohlen, die auf der Verkohlung des Glycerins durch concentrirte Schwefelsäure beruhte, und zwar sollte sie nach folgender Gleichung quantitativ vor sich gehen:

$$C_3H_8O_3 + SO_4H_2 = C_3 + SO_2 + 5\,H_2O.$$

[1]) Annali del Laborat. centrale delle Gabelle 1900, IV, p. 191. — [2]) Rev. de Chim. Ind. 1900 (11), S. 34.

Wie jedoch Lewkowitsch[1]) gezeigt hat, ist diese Methode unbrauchbar.

Die Zahl der Aufsätze über die Halphen'sche Farbenreaction[2]) zeigt keine Verminderung. Hervorgehoben zu werden verdient die Beobachtung van Kettel's[3]), dafs bei einer Probe ägyptischen Baumwollensamenöles die Reaction ausblieb. — Die Thatsache, dafs durch Erhitzen auf eine 200° überschreitende Temperatur die Substanz, welche die chromatische Reaction liefert, zerstört wird und damit der Verfälschung wiederum Vorschub geleistet werden könne, hat nun Tortelli und Ruggeri[4]) veranlafst, eine ausgedehnte Studie über erhitzte Cottonöle anzustellen, in welcher sie zeigen, dafs die von ihnen empfohlene Methode empfindlicher ist als diejenige Bechi's und Milliau's, was nicht zu verwundern ist, da die farbegebende Substanz in den flüssigen Fettsäuren in gröfserer Concentration vorhanden ist und ein natürliches Anwachsen in der Empfindlichkeit von ursprünglichem Oel (Bechi) zu dessen gesammten Fettsäuren (Milliau) und endlich zu den flüssigen Fettsäuren stattfinden mufs.

Die im Vorjahre erwähnte Methode Haberland's, betreffend die Trennung flüchtiger Fettsäuren von einander, wird von Schütz[5]) als unbrauchbar bezeichnet. — Auch die Bull'schen Arbeiten[6]) erfuhren durch den Autor selbst eine den Werth derselben bedeutend einschränkende Kritik[7]).

Technische Producte.

Im Berichtsjahre herrschte auf dem Fett- und Oelmarkte eine durch Mangel an Vorräthen hervorgerufene Hausse, die sich namentlich in den Leinölpreisen am schärfsten zeigte. Es ist daher nicht zu verwundern, dafs die Firnifs- und Lackindustrie, deren wichtigstes Rohmaterial auf das Doppelte im Preise gestiegen war, eifrig nach Surrogaten suchte. Abgesehen von den bisher utopischen Versuchen, Erdöle in trocknende Oele überzuführen, waren die Bemühungen, Surrogate herzustellen, wie der Berichterstatter aus eigener Erfahrung behaupten kann, von nicht abzuleugnendem Erfolge begleitet. Dem weiteren Eindringen derselben in den Markt wird am erfolgreichsten nur ein Sinken der Preise entgegentreten können. Dies ist auch mit Sicherheit zu erwarten, denn neben besseren Saaternten wird auch der Anstofs, andere

---

[1]) Analyst 1901, S. 35. — [2]) Jahrb. 8, 403 (1898); 9, 357 (1899). — [3]) Monit. scient. 1900, p. 154. — [4]) Annali del Lab. chim. delle Gabelle 1900, p. 249. — [5]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1900, S. 17. — [6]) Jahrb. 9, 356. — [7]) Chem.-Ztg. 1900, S. 814.

trocknende Oele heranzuziehen, die dem Leinöl seine dominirende Stellung streitig zu machen im Stande sind, auf das gleiche Ziel hinarbeiten. So wird die Cultivation der Sonnenblumenpflanzen für Saatgewinnung in Rufsland und auch anderer überseeischer Oelsamen (die der Berichterstatter noch nicht näher erwähnen darf) dem Markte neue trocknende Oele zuführen. Ferner ist auch ein grofser Zuwachs zu erwarten an Baumwollensamenöl, welches stets in gewissen industriellen Verwendungen einen Theil des Leinöles zu verdrängen im Stande ist. Bisher wurde nur etwa aus einem Viertel der amerikanischen Baumwollensaat Oel geschlagen, und es werden Anstrengungen gemacht — durch verbesserte Verkehrsmittel etc. —, die Saat in gröfserer Menge den Oelmühlen zuzuführen.

Von Berichtigungen und Erweiterungen unserer Kenntnisse über einzelne Fette und Wachsarten ist wiederum eine stattliche Anzahl erschienen. Erwähnt seien hier die Aufsätze über: Saffloröl von Le Sueur[1]); Maisöl von R. Williams[2]), Vulte u. Gibson[3]); Haselnufsöl von Hanus[4]); Chaulmugraöl von Desprez[5]); das trocknende Oel aus den Samen von Stillingia sebifera, die aufsen mit dem besser bekannten chinesischen Talg bedeckt sind, von Tortelli und Ruggeri[6]); Japantalg von Geitel und van der Want's[7]); Bienenwachs, Hummelwachs und Cicadenwachs von Hett[8]).

Eine Mittheilung O. Klein's[9]) über die Untersuchung des Olivenöls in Fischconserven besitzt auch praktisches Interesse, da eine hohe Jodzahl des conservirenden Oels den Analytiker leicht auf die Vermuthung führen kann, dafs Baumwollensamenöl (welches in grofsen Mengen in der Sardinenindustrie Verwendung findet) vorliegt, während, wie Klein zeigt, ein allmähliches Durchdringen des conservirenden Oels mit dem Fischöl stattfindet.

Auf eine ausführliche Studie von Milliau, Bertainchand und Malet[10]), „Ueber die tunesischen Olivenöle und die Verwendung der Margines“ (die schwärzlichen, sauren Fruchtwässer, die in den Oelbehältern nach dem Abziehen des Oeles zurückbleiben), sowie auf eine Arbeit Klein's[11]), die ein verwandtes Thema behandelt (Ueber die Veränderungen der Olivenprefslinge bei verschiedener Aufbewahrung), mufs verwiesen werden.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, p. 104. — [2]) Analyst 1900, S. 146. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, p. 453. — [4]) Chem.-Ztg., Rep. 1899, S. 226. — [5]) Chem. and Druggist 1900, p. 512. — [6]) Annali del Laborator. chimic. delle Gabelle 1900, IV, p. 205. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. 1900 (61), S. 151. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 153. — [9]) Ibid. 1900, S. 559. — [10]) Monit. scientif. 1900, S. 508. — [11]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 635.

Wie bekannt, spielen bei dem Trocknen der Oele die Temperatur, die Einwirkung des Lichtes und die Luftfeuchtigkeit eine wichtige Rolle. Lippert[1]) (Ueber den Einflufs der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Oele) studirte den Einflufs des letzten Factors — der Luftfeuchtigkeit — auf das Trocknen von Manganfirnissen, indem er mit dem trocknenden Oel bestrichene Glastafeln einerseits der gewöhnlichen Atmosphäre, andererseits in einem Exsiccator einer völlig getrockneten Atmosphäre aussetzte. Hierbei ergab sich das interessante Resultat, dafs stark manganhaltige Oele — deren Mangangehalt etwa über 0,05 Proc. liegt — in trockener Luft schneller als in feuchter sowohl antrocknen, als auch durchtrocknen, so dafs die Regel Gültigkeit zu haben scheint, dafs ein manganreicher Firniss in trockener Luft schneller als in feuchter, und ein manganarmer Firniss in feuchter Luft rascher trocknet als in trockener Luft. Hieraus sollte sich für die Technik der Wink ergeben, den Mangangehalt der Firnisse je nach den Jahreszeiten zu dosiren.

Die Methode, nach welcher Linoleum in den Königl. technischen Versuchsanstalten untersucht wird, ist von Burchartz[2]) beschrieben worden.

Technische Verfahren und Apparate.

Auf der Pariser Weltausstellung konnte der Berichterstatter[3]) von neuen technischen Verfahren nichts bemerken bis auf eine Andeutung Petit's, dafs er ein Verseifungsverfahren (mittelst Schwefelsäure) erfunden habe, das an Ausbeute an festem Materiale alle bisherigen Verfahren übertreffe, indem es 82 Proc. hochschmelzenden Kerzenmaterials liefern solle. Aehnliches versprechen die Patentschriften von Magnier, Brangier u. Fissier[4]) sowie auch diejenige Wunder's[5]), der sogar 90 Proc. erhalten haben will. Jedoch wird der in dieser Industrie Bewanderte gerechtfertigtes Mifstrauen in diese Angaben setzen, bis die Erfinder im Stande sind, überzeugende Beweise aus der Industrie beizubringen, dafs ihnen eine so weitgehende Umwandlung der Oelsäure in Kerzenmaterial in technisch befriedigender Weise gelungen ist.

Die Apparatur der Fettindustrie bewegte sich auf der Weltausstellung zumeist in ausgetretenen Pfaden. Neu war jedoch eine Kerzengiefsmaschine von Fournier u. Co., die continuir-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 133. — [2]) Mittheil. d. Königl. techn. Versuchsanst. 1899, S. 285. — [3]) Lewkowitsch, Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, p. 719. — [4]) Brevet 291839, 1899; Engl. Pat. 3363, 1900. — [5]) D. R.-P. 116695.

lich arbeitet und gegenüber den üblichen Maschinen den Wasserverbrauch verringert. Auch hier wird die Praxis zeigen müssen, ob die complicirte Maschinerie sich einbürgern wird.

Um das „Tropfen" der Kerzen besser zu verhindern, verwirkt Varenkamp[1]) mit dem Dochte einen leicht schmelzenden und verbrennlichen Metalldraht, der ein rascheres Schmelzen des Kerzenmaterials in der Mitte der Kerze bewirkt, so dafs in die entstehende Höhlung die Kerzenmasse von aufsen hineinläuft.

Um der Kunstbutter die Eigenschaft zu verleihen, sich wie die Naturbutter beim Braten zu bräunen, wird der ersteren eine Mischung von Eigelb und Glucose zugesetzt [Bernegau[2])]. Die so hergestellte Margarine kommt unter dem Namen „Vitello" in den Handel. Ein anderes Patent [Evers[3])] schützt für den gleichen Zweck den Zusatz von pulverförmigen Eiweifsstoffen.

Die Verwendung von vulcanisirten Oelen (Factis) als Aufsaugemittel für Nitroglycerin und somit als Ersatz der Infusorienerde für die Fabrikation von Dynamit hat die Chemische Fabrik von Goldenberg, Geromont u. Co.[4]) patentirt. Die Erfinder erheben den Anspruch, dafs dieses Dynamit gegen spontane Stöfse unempfindlich ist.

Nach der Art der Bereitung des Cachou de Laval beanspruchen Lepetit, Dollfus und Gansser[5]), aus Fetten und Oelen sowie aus deren Fettsäuren oder Oxyfettsäuren oder Sulfosäuren durch Behandeln mit Schwefel Farbstoffe herzustellen, die den Cachou de Laval in ihren tinctoriellen Eigenschaften noch übertreffen sollen.

B. Erdöle.

a. Petroleum.

Literatur. Lubrication and Lubricants. A treatise of the Theory and Practice of Lubrication by L. Archbutt and R. M. Deeley, London 1900. Durch das Zusammenarbeiten eines Chemikers und Ingenieurs, die beide in jahrelangem Dienste einer der gröfsten englischen Eisenbahngesellschaften sich auch die erforderlichen praktischen Kenntnisse erworben haben, ist es möglich geworden, zwei sonst getrennt gehaltene Gebiete in ein einheitliches Werk zu verarbeiten. Das Buch ist aus der Praxis für die Praxis geschrieben und sei darum, sowie auch wegen seiner Gründlichkeit, angelegentlich empfohlen.

---

[1]) D. R.-P. 108341. — [2]) D. R.-P. 97057. — [3]) D. R.-P. 113382. — [4]) D. R.-P. 110621. — [5]) Franz. Pat. 290714.

R. A. Wischin: Die Naphtene (cyklische Polymethylene) und ihre Stellung zu anderen hydrirten cyklischen Kohlenwasserstoffen. Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1901.

Die im Vorjahre[1]) erwähnte Monographie liegt hier in erweiterter und vervollständigter Form in einem stattlichen Bändchen von 158 Seiten vor. Das Werk sei angelegentlichst empfohlen, denn seine Vollständigkeit stempelt es zu einem unentbehrlichen Nachschlagebuche. Durch die vielen Anregungen, die es bietet, wird es die Forschung nicht nur fördern, sondern auch dem Technologen Bekanntes von neuem Gesichtspunkte aus erscheinen lassen.

Geologie der Erdölablagerungen in den galizischen Karpathen. Dr. R. Zuber, Lemberg, 1899. I. Allgemeiner Theil.

Die destructive Destillation in der Erdölindustrie. Dr. S. Aisinmann, Stuttgart, 1900. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. V, Heft 6. — Eine lesenswerthe Monographie der unter dem Namen Cracking-Procefs besser bekannten technischen Verfahren.

Hier sei noch besonders des Petroleumcongresses Erwähnung gethan, der den aufserordentlichen Bemühungen Dvorkovitz' sein Dasein verdankt und gelegentlich der Pariser Weltausstellung seine erste Sitzung abhielt. Die dort gehaltenen Vorträge umfassen zum gröfsten Theil, wie nicht anders zu erwarten war, bereits veröffentlichte Abhandlungen; diese sollen je nach dem Gegenstande den folgenden Abschnitten eingereiht werden. Ein ausführlicher Bericht darüber erschien als Supplement der Petroleum Industrial and Technical Review unter dem Titel „The First International Petroleum Congress“.

Theorie der Erdölbildung.

Auf die zusammenfassenden Vorträge und Mittheilungen Engler's[2]), D. R. Steuart's[3]) (Paraffin Oil and Petroleum), Sabatier's[4]) (Synthese petrolähnlicher Kohlenwasserstoffe), Moissan's[5]) (Metallcarbüre), Höfer's[6]) (Zur Geologie des Erdöls) mufs der Leser verwiesen werden. Als bemerkenswerth müssen jedoch angeführt werden die Erklärungen, die der amerikanische Staatsgeologe Day[7]), gestützt auf weiter unten zu erwähnende

---

[1]) Jahrb. 9, 361 (1899). — [2]) First Intern. Petr. Cong., p. 17. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, p. 989. — [4]) Chem.-Ztg. 1900, S. 682. — [5]) Ibid. 1900, S. 682; vergl. Jahrb. 6, 384. — [6]) First Intern. Petr. Cong., p. 47. — [7]) Ibid. p. 9.

Experimente, für die Verschiedenheit der Farbe und specifischen Gewichte selbst nahe bei einander vorkommender Erdöle giebt. Er pflichtet nicht der landläufigen Annahme bei, dafs diese Oele — er spricht namentlich von amerikanischen — in der Nähe ihrer Fundorte entstanden und durch Destillationsprocesse in die Sandsteine (Oelsande) getrieben worden seien, wobei die Art des Destillationsprocesses dem Oel die Farbe aufgeprägt hätte. Es sei vielmehr viel plausibler — und die Experimente stützen diese Ansicht —, dafs die Oele aus den unteren Schichten (z. B. Silur) durch Filtration in die oberen Schichten (Devon) emporgestiegen seien und so Aenderungen im specifischen Gewichte erfahren hätten. Auch wäre es nicht ausgeschlossen, dafs schwefelhaltige Oele — wie die Lima (Ohio)-Oele des Trentonkalkes — bei der Filtration ihren Schwefel abgegeben hätten. Daher deutet Day auch mit Recht an, dafs die Schlüsse, die man aus dem Verhalten von Destillationsproducten auf die Theorie der Erdölbildung gezogen habe, mit Vorsicht aufzunehmen seien, eine Warnung, die an dieser Stelle[1]) aus anderen Gründen bereits ausgesprochen war.

Systematik.

Für die Systematik der Petrole ist in den letzten Jahren durch die Einzelforschungen einer grofsen Zahl von Beobachtern ein so reichhaltiges Material zusammengetragen worden, dafs man heute schon von verschiedenen Species von Erdölen, wie von anderen Mineralspecies, sprechen kann. Peckham[2]) befürwortet eine Classification auf Grund der chemischen Zusammensetzung allein und regt an die vier Arten: Paraffinpetroleum; russisches Petroleum; schwefelhaltiges Petroleum; stickstoffhaltiges Petroleum, als ein passendes Eintheilungsprincip zu wählen, wenn man nicht gar für diese Species besondere Namen schaffen wollte, wie er sie für die Species der Gattung Bitumen früher vorgeschlagen hatte. — Es erscheint jedoch dem Berichterstatter voreilig, jetzt schon scharfe Grenzen ziehen zu wollen, denn man müfste sofort Unterclassen einreihen für diejenigen Oele, welche den Uebergang der einen Art in die andere, also gewissermafsen die Zwischenglieder repräsentiren. Auf solche Uebergänge ist schon früher an dieser Stelle[3]) hingewiesen worden. Ein noch prägnanterer Fall liegt in der zweiten Classe: russisches Petroleum, vor, da man in den russischen Oelen schon jetzt mindestens vier durchaus verschiedene Species unterscheiden mufs, nämlich: a) Balachaniöl, b) Bibi

[1]) Jahrb. 7, 384. — [2]) First Intern. Petr. Cong., p. 40. — [3]) Jahrb. 6, 385; ibid. 7, 385.

Eybatöl, c) Grosnyöl und d) Tschelekenöl. — Auch das Balachani-(Apscheron-)Oel enthält basische Körper [Chlopin[1])].

Auf dem Pariser Congresse ist der Beschreibung der einzelnen Oelfelder breitester Raum gewährt worden, und das oben erwähnte Supplement der „Petroleum Review" bietet eine willkommene Zusammenstellung des zum gröfsten Theile bereits Bekannten über die Oele: Algeriens [Neuburger[2])]; Amerikas [Mabery[3])]; Californiens [Truman und Marais[4])]; Canadas [Noble[5])]; Italiens [Muggia[6])]; Japans [Takano[7])]; Rumäniens [Alimanestiano und Edeleano[8]), Coucou[9]), Edeleano[10])]; Rufslands [Markownikoff[11])].

Von neueren Arbeiten systematischer Natur seien erwähnt: Dziewonski's Aufsatz, der die Untersuchung von zehn galizischen Oelen[12]) bringt und einige Notizen über rumänische Oele [Tanasescu[13]), Poni[14])].

Von gröfserer Wichtigkeit ist die Fortsetzung der Arbeiten Mabery's[15]) unter dem zusammenfassenden Titel: „Ueber die Zusammensetzung des Petroleums." Die erste Mittheilung beschäftigt sich mit den über 216° siedenden Kohlenwasserstoffen des pennsylvanischen Petroleums, aus welchen Mabery die folgenden Individuen isolirte: $C_{13}H_{28}$ (Siedep. 225 bis 226°), $C_{14}H_{30}$ (Siedep. 237 bis 238°), $C_{15}H_{32}$ (Siedep. 256 bis 257°), $C_{16}H_{34}$ (Siedep. 274 bis 275°), $C_{17}H_{36}$ (Siedep. 288 bis 289°), $C_{18}H_{38}$ (Siedep. 300 bis 301°), $C_{19}H_{40}$ (Siedep. 316° C.). Aus den Elementaranalysen und der Moleculargewichtsbestimmung der noch höher siedenden, gut fractionirten Antheile erschliefst Mabery das Vorhandensein der folgenden Kohlenwasserstoffe: $C_{21}H_{44}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{26}H_{54}$.

Aus dem canadischen Petroleum wurden — in Gemeinschaft mit Quayle — einige homologe Schwefelverbindungen präparirt, denen die folgenden, noch etwas unsicheren Formeln zuerkannt werden: $C_7H_{14}S$, $C_8H_{16}S$, $C_9H_{18}S$, $C_{10}H_{20}S$, $C_{11}H_{22}S$, $C_{14}H_{28}S$ und $C_{18}H_{36}S$.

Das californische Petroleum, das Mabery in Gemeinschaft mit Hudson bearbeitete, verhält sich ganz verschieden von den bisher untersuchten Petrolen. Seine Bestandtheile können nicht mittelst fractionirter Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck getrennt werden, da bei Luftzutritt leicht Zersetzungen eintreten, die

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 88. — [2]) First Intern. Petr. Cong., p. 47, 60. — [3]) Ibid. p. 26. — [4]) Ibid. p. 14. — [5]) Ibid. p. 3. — [6]) Ibid. p. 45. — [7]) Ibid. p. 53, 69. — [8]) Ibid. p. 5. — [9]) Ibid. p. 22. — [10]) Ibid. p. 78. — [11]) Ibid. p. 42. — [12]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 343. — [13]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 427; Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1015. — [14]) Chem. Centralbl. 1900, II, S. 452. — [15]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, S. 502.

bei Temperaturen über 250° das Arbeiten in der Luftleere durchaus nöthig machen. Die um 80° siedenden Fractionen enthielten 35 Proc. Benzol; aus den bei 109 bis 110° siedenden Antheilen wurden 70 Proc. Toluol erhalten, und das zwischen 135 und 140° siedende Destillat ergab 75 Proc. an Xylolen. Die Fraction 220 bis 222° erstarrte beim Erkalten in Folge seines hohen Naphtalingehaltes. Unter den anderen Kohlenwasserstoffen fanden sich fast vollzählig diejenigen der Reihe C_nH_{2n} von C_8 aufwärts bis zu C_{21}. — Der hohe Stickstoffgehalt des californischen Oeles ist bekanntlich zuerst von Peckham als charakteristisch erkannt worden. Es theilt diese besondere Eigenschaft mit dem japanischen Oele. Mabery hat nun aus dem californischen Oele die folgenden Basen isolirt, deren Wasserstoffatomzahl nur noch unsicher ist: $C_{12}H_{17}N$, $C_{13}H_{13}N$ (??), $C_{14}H_{19}N$, $C_{15}H_{19}N$, $C_{16}H_{19}N$, $C_{17}H_{21}N$. Das Verhalten derselben ist ein von den Chinolinbasen vollständig abweichendes. Eine Monographie des californischen Olindaöles, welches von den bisherigen Fullertonfeldern stammt und auch bis jetzt unter dem Namen Fullertonöl bekannt war, ist von Richardson [1]) gegeben worden.

Die Untersuchung des japanischen Oeles — seitens Mabery und S. Takano [2]) — zeigte, daſs die Benzolhomologen in gröſserer Menge als im pennsylvanischen Oele, jedoch in geringerer als im californischen vorhanden sind. Auch Naphtene sind reichlich vorhanden, so daſs es sich dem russischen in seiner Zusammensetzung nähert. Ein Unterschied vom russischen Oele ergiebt sich jedoch durch das Vorhandensein des Dodekanaphtens vom Siedepunkte 216°.

Das Texaspetroleum aus dem Oelfelde der Forward Reduction Company ist, wie die Untersuchungen von Mabery und Buck [3]) zeigen, ein schweres dunkles Oel, dessen specifisches Gewicht bei 20° 0,9500 ist, und das einen Schwefelgehalt von 0,94 Proc. hat. Die Bestandtheile lassen sich durch die übliche Destillationsmethode nicht trennen, da die Kohlenwasserstoffe Wasser zurückhalten, welches sich nur schwer entfernen läſst. Die folgenden Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n-2} und $C_{2n}H_{2n-4}$: $C_{14}H_{26}$, $C_{15}H_{28}$, $C_{16}H_{30}$, $C_{17}H_{32}$, $C_{19}H_{36}$; $C_{21}H_{38}$, $C_{25}H_{46}$ sind als Individuen erkannt worden. — Dieses Texaspetroleum ist völlig verschieden von dem Oele, das den Corsicanafeldern entstammt. Eine ausführliche Beschreibung des letzteren sowie des benachbarten Sour-Lakeöles ist von C. Richardson [4]) gegeben worden.

Aus den rothen pechartigen Ansammlungen in den Helmen

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, p. 123. — [2]) Ibid. 1900, p. 503. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, p. 553. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, p. 121.

der Destillationsblasen, die im „Cracking“-Procefs gebraucht werden, haben Klaudy und Fink[1]) einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}$ isolirt und eine Anzahl von Derivaten desselben dargestellt. Aus der reichhaltigen Literaturzusammenstellung ergiebt sich, dafs der Kohlenwasserstoff nicht Burg's Picen ist, sondern wohl identisch ist mit der Verbindung $C_{24}H_{18}$, welche Divers und Makamura aus dem japanischen Petroleum gewonnen haben, und die auch Schmidt und Schultz unter dem Namen Benzerythren beschrieben haben. Es ist daher nicht recht ersichtlich, weshalb Klaudy und Fink für den Kohlenwasserstoff den Namen Cracken vorschlagen, der schon durch seine Kakophonie Anstofs erregen mufs.

Eine Zusammenstellung der Literatur über die festen von dem Paraffin verschiedenen hochschmelzenden Kohlenwasserstoffe, welche in den letzten Destillationsproducten des Petroleums sich vorfinden und unter den Namen „Petrocen“, „Carbocen“, „Carbopetrocen“, „Thallen“ beschrieben worden waren, geben Zaloziecki und Gans[2]). Sie bestreiten das Vorkommen aromatischer Kohlenwasserstoffe in den genannten Producten und glauben es mit einer homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung C_nH_{2n-20}, zumal dem Körper $C_{15}H_{10}$, zu thun zu haben. Sie schlagen für diese Verbindungen den Namen „Petrocene“ vor. Diese Petrocene sind also bei der Abtreibung des Petroleums bis auf Koks entstehende Producte; sie bilden Pikrate nur in Chloroformlösung, liefern keine Chinone und geben mit Chromsäure keine aromatischen Carbonsäuren, sondern werden dadurch völlig verbrannt; sie lassen sich jedoch leicht hydrogenisiren.

Neue Funde.

Ein neues Oelfeld ist in Jefferson County im südöstlichen Theile des Staates Texas erschlossen worden. Dieses liegt weit ab von dem Corsicanafelde, dessen Oel oben erwähnt wurde und dessen Production seit 1895 von 50 Barrels auf 546 070 im Jahre 1898 gestiegen ist. Ueber fernere gewaltige Oelfunde in Texas wird im folgenden Jahre ausführlicher berichtet werden. — Im nordöstlichen Theile des Kaspischen Meeres, von Gurjew bis zum Meerbusen Mertwyi Kultuk in dem Gebiete des Embaflusses, sind eine Reihe von Bohrlöchern niedergestofsen worden, deren Ergebnifs auf ein reiches Oelfeld schliefsen läfst. Die günstige geographische Lage wird unzweifelhaft zur raschen Entwickelung des Oelfeldes beitragen helfen. — Auf Mittheilungen Stahl's[3])

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 1900, S. 118. — [2]) Chem.-Ztg. 1900, S. 534. — [3]) Ibid. 1900, S. 792.

über einige andere russische Naphtagebiete sowie auf einen Bericht Blackebush's[1]) über die Oelquellen Argentiniens sei hier nur verwiesen.

Untersuchungsmethoden.

Allgemeiner Natur sind die von B. Redwood und Charitschkoff auf dem Pariser Congresse gehaltenen Vorträge über einheitliche Methoden bei der Untersuchung der Erdöle.

Shukoff und Pantjuchoff[2]) zeigen, dafs die bis 300° fallenden Destillate des russischen Petroleums fast paraffinfrei sind, während die höher siedenden Antheile nicht zu vernachlässigende Mengen Paraffins enthalten. Die angewandte Bestimmungsmethode modificirt die Zaloziecki'sche, soweit die Mischungsverhältnisse des Aethyl- und Amylalkohols in Betracht kommen, da das Holde'sche Verfahren hier im Stiche liefs.

Beachtenswerthe Winke für die Methoden, bei denen auf gute Fractionirung das Hauptgewicht zu legen ist, werden einem Aufsatze Sydney Young's[3]) entnommen werden können, um so mehr, da dieser durch seine Untersuchungen auf diesem Gebiete wohlbekannte Verfasser gerade auf Petrolfractionen exemplificirt.

Die quantitativen Methoden der Fettanalyse sind von Holde und Marcusson[4]) zur Unterscheidung der Erdölpeche von den Braunkohlen- und Fettpechen vorgeschlagen worden.

Technologisches.

Die bereits oben erwähnten Versuche Day's, die durch geologische Erwägungen über die Lagerungsverhältnisse des Erdöles veranlafst waren, zeigen, dafs durch blofses Filtriren des Rohöles durch sogen. Walkerde (Fuller's earth), und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, nicht nur ein sehr beträchtliches Aufhellen in der Farbe eintritt — was als selbstverständlich zu erwarten war —, sondern geradezu ein Fractioniren stattfindet, indem aus einem Rohpetroleum als erster Theil leichte Benzine erhalten wurden, denen die Mittelöle folgten, während die letzten Oele wirkliche Vaselinöle waren. Hier wird somit durch einen höchst einfachen Procefs erzielt, was in der Praxis nur durch die umständlichen Verfahren der Destillation erreicht wird, bei denen natürlich Zersetzungen Thür und Thor geöffnet sind. Für die Praxis bietet sich hier eine aufserordentlichen Erfolg versprechende Perspective, und man wird mit Spannung den im Grofsen auszuführenden Filtrationsversuchen entgegensehen.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900, S. 575. — [2]) Chem. Rev. 1900, S. 4. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, S. 1072. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 1900, S. 3171.

Ein Aufsatz Wischin's[1]): „Ueber die russische Oelindustrie", sei als lesenswerth empfohlen. Wir erhalten hier von einem erfahrenen Praktiker ein abschliefsendes Urtheil über einige technische Processe, über deren Werth in der Fachliteratur widersprechende Ansichten geäufsert worden waren. Derselbe Techniker hat auch in einer längeren Abhandlung über die Verwerthung der Abfallproducte in der Mineralölindustrie[2]) eine Zusammenstellung der patentirten Verfahren gegeben und seine Ansichten darüber geäufsert. Die Verwerthung der Naphtene für die Türkischrothöl- oder Seifenfabrikation, die darin erwähnt wird, ist nach Ulzer's[3]) Versuchen aussichtslos. Das Problem, die Naphtene in der Seifenfabrikation unterzubringen, ist verlockend genug, um zu ferneren Versuchen anzuspornen.

Stransky und Gurwitsch[4]) besprechen das Ragosin'sche Destillationsverfahren und schildern in klarer Weise die Principien, welche Ragosin zu seinem Verfahren geführt haben. Weiteres darüber ist aus dem bereits oben erwähnten Werkchen Aisinmann's zu ersehen, wo es als ein wichtiger Cracking-Procefs beschrieben ist, für den übrigens die galizischen Oele geeigneter sind als die russischen Oele. — Im Anschlufs hieran sei auf eine Mittheilung Krämer's und Spilker's[5]) über die Druckdestillation von Bakunin verwiesen.

Eine Petroleumglühlampe, deren Glühkörper keines vorherigen Erhitzens mittelst Alkohols bedarf, ist von dem Erfinder des Petreanobrenners — Petreano — auf dem Pariser Congrefs vorgezeigt und besprochen worden.

Die Verwendung der Petroleumrückstände in den Jesse-Roux-Briketts soll nach dem auf dem Congresse gehaltenen Vortrage Roux' von vollem Erfolge begleitet sein.

b. Braunkohlenöle.

Hell[6]) hat die Montansäure untersucht und sie als eine einheitliche Säure von der Zusammensetzung $C_{29}H_{58}O_2$ erkannt; die reine Säure schmilzt bei 84°. Die Besitzer des E. v. Boyen'schen Patentes[7]) fanden, dafs durch die Behandlung mit überhitztem Wasserdampf eine theilweise Zersetzung der Montansäure in einen Kohlenwasserstoff stattfindet. Diesem wird vorgebeugt durch eine patentrechtlich[8]) geschützte Verbesserung, die in der einmaligen Destillation des Bitumens mit Wasserdämpfen in der Luftleere besteht.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 315. — [2]) Ibid. 1900, S. 1. — [3]) Ibid. 1900, S. 1273. — [4]) Chem. Rev. 1900, S. 68. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2268 (1900). — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 556. — [7]) Jahrb. **9**, 364 (1899). — [8]) D. R.-P. 116453.

Einen Vorschlag zur vergleichenden Bestimmung der Paraffine verschiedener Schmelzpunkte macht Pauli[1]).

c. Schieferöle.

In Anlehnung an die systematischen Studien von S. Young, Markownikoff und Zelinsky (über Petroleum) und Heusler[2]) (über die Schieferöle) hat B. Steuart eine Untersuchung der Naphta (leicht siedendes Oel vom spec. Gew. 0,735 bei 0°) des Broxburner Schieferöles unternommen. Nach Entfernung der Olefine und aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde das Oel sorgfältigst fractionirt und auf diese Weise die folgenden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen: Isopentan, n-Pentan, Pentamethylen (?), Isohexan, n-Hexan, Hexamethylen (?), Isoheptan, n-Heptan. Unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden Benzol und Toluol gefunden.

Die Basen des Broxburner Schieferöles wurden von Ch. Garrett und J. A. Smythe[3]) untersucht. Die unter 125° siedende Portion enthielt kein Pyridin, sondern bestand hauptsächlich aus α-Picolin. In den unter 160° siedenden Basen wurden gefunden: unsymmetrisches Collidin, α,γ,α'-Trimethylpyridin und zwei andere bisher unbekannte Basen, $\alpha\beta$- und $\alpha'\beta'$-Dimethylpyridin.

Ueber die Geologie der schottischen Schiefer hielt Cadell einen Vortrag in der Edinburger geologischen Gesellschaft[4]).

Brauner[5]) berichtet über die ölführenden Schiefer an der Küste Brasiliens. Die besten Schiefer liefern 46,3 Proc. flüchtige Bestandtheile, 19,5 Proc. nichtflüchtigen Brennstoff und 34,2 Proc. Asche. Bei der Destillation ergab eine Tonne Schiefer 201 Liter Rohöl und 28 Liter Ammoniakwasser.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900, S. 754. — [2]) Jahrb. 7, 388 (1897). — [3]) Proc. Chem. Soc. 1900, p. 190. — [4]) Eng. and Min. Journ. 1900, p. 954. — [5]) Chem.-Ztg. 1900, S. 295.

Theer- und Farbenchemie.

Von

Richard Meyer.

Literatur. Die Pariser Weltausstellung hat zwei bemerkenswerthe officielle Publicationen veranlafst, auf welche an dieser Stelle kurz verwiesen werden mufs. Die erste ist ein stattlicher Quartband, betitelt: Weltausstellung zu Paris 1900. Sammelausstellung der deutschen chemischen Industrie. Berlin 1900. In rühmlicher Selbstverleugnung hatten die Vertreter der deutschen chemischen Industrie beschlossen, „von Sonderausstellungen einzelner Firmen abzusehen und statt dessen durch Veranstaltung einer Sammelausstellung ein möglichst geschlossenes und vollständiges Bild der chemischen Gesammtindustrie und aller ihrer Hülfsmittel zu entrollen“. Diese Absicht ist in glänzender Weise verwirklicht worden. Zur Orientirung diente der vorliegende Führer, welcher in zwei Theile zerfällt. Der erste, allgemeine Theil ist von O. N. Witt verfafst und giebt einen Ueberblick über die Entwickelung und den gegenwärtigen Stand der chemischen Industrie in Deutschland; der zweite, specielle Theil setzt sich aus den von den ausstellenden Firmen über ihre Fabrikbetriebe gemachten Mittheilungen zusammen. — Das Werk ist ein historisches Document von bleibendem Werthe; seine Bedeutung geht weit über die eines blofsen Führers hinaus. Auf seinen reichen Inhalt näher einzugehen, ist hier leider nicht möglich. Nur wenige Einzelheiten seien hervorgehoben. So die Thatsache, dafs die Gesammtproduction der chemischen Industrie des Deutschen Reiches nach den im Reichsamte des Innern vorgenommenen Erhebungen im Jahre 1897 den Werth von 947 902 645 Mark erreichte. — Ueber die Verhältnisse der Theer- und Farbenindustrie giebt die folgende Tabelle Auskunft:

Waarengattung	Einfuhr		Ausfuhr	
	Mengen in Tonnen	Werth in Mark	Mengen in Tonnen	Werth in Mark
Holzgeist	2 624	2 021 000	821	775 000
Steinkohlentheeröle, leichte	5 915	1 656 000	1 612	451 000
„ schwere	1 999	140 000	6 423	450 000
Anthracen	8 027	3 211 000	5,3	2 000
Naphtalin	4 442	355 000	841	101 000
Carbolsäure	4 043	1 779 000	1 743	872 000
Anilinöl, Anilinsalze	729	801 000	12 360	13 596 000
Pech, aufser Asphalt	52 700	6 324 000	4 888	684 000
Theer	43 725	2 011 000	25 253	1 162 000
Ammoniumcarbonat	1 578	868 000	2 795	1 258 000
Ammoniumsulfat	30 254	5 143 000	4 083	694 000
Indigo	1 036	8 290 000	918	7 574 000
Indigocarmin	13	27 000	77	177 000
Alizarin	39	43 000	9 320	16 874 000
Pikrinsäure	0,6	1 000	27	52 000
Theerfarbstoffe	1 029	3 754 000	19 712	71 950 000

Im speciellen Theile machen die einzelnen Werke ausführliche Mittheilungen über die historische Entwickelung, die Natur und den Umfang ihrer Betriebe, sowie über die für ihre Arbeiter und Angestellten getroffenen Wohlfahrtseinrichtungen. Als Beispiel seien hier nur einige Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. angeführt, welche sich selbst „unbestritten die gröfste chemische Fabrik der Welt“ nennt. Sie besitzt mehrere Zweigniederlassungen in Frankreich und Rufsland. In der Stammfabrik beschäftigt sie zur Zeit 148 Chemiker, 75 Ingenieure und Techniker, 305 kaufmännische Beamte. Die Zahl der Arbeiter, welche im Gründungsjahre der Fabrik, 1865, 30 betrug, erreichte am 1. Januar 1896: 4800; 1898: 5127; 1899: 5495; 1900: 6207. Ein ähnliches Wachsthum liefsen alle übrigen Angaben erkennen, nicht am wenigsten diejenigen über die Wohlfahrtseinrichtungen. — Vergleiche die bei Gelegenheit der Nürnberger Ausstellung gemachten Angaben [1]).

Eine Eigenthümlichkeit der an der Jahrhundertwende veranstalteten Ausstellung war ihr zugleich actueller und retrospectiver Charakter. Auf dem Gebiete der deutschen chemischen Industrie wurde dem letzteren Rechnung getragen durch eine besondere historische Ausstellung, welche von der deutschen chemischen Gesellschaft veranstaltet worden war. Der Katalog derselben bildet ein bescheidenes Octavheft und führt den Titel: Historische

[1]) Jahrb. 6, 391 (1896).

Ausstellung (aufser Preisbewerb), im Auftrage des Vorstandes der deutschen chemischen Gesellschaft für die Weltausstellung in Paris zusammengestellt von Dr. H. Wichelhaus. Berlin 1900. Die Ausstellung bestand aus einer grofsen Anzahl von „Industrieproducten, erfunden von deutschen Chemikern im 19. Jahrhundert". Jedes der ausgestellten Präparate ist im Kataloge einzeln aufgeführt, mit Angabe des Erfinders, der Jahreszahl der Erfindung und der auf diese bezüglichen Literatur. Im Ganzen waren 223 Producte ausgestellt, von denen 26 auf „Vorproducte für die Fabrikation künstlicher Farbstoffe" kamen, und 119 auf künstliche Farbstoffe (mit Ausschlufs der anorganischen). Wie verlautet, soll diese schöne Sammlung in ihrer Gesammtheit erhalten bleiben und in Berlin eine ihrer Bedeutung entsprechende dauernde Aufstellung erhalten.

Ein nachträglicher Bericht über die Weltausstellung in Paris 1900, herausgegeben von dem k. k. österreichischen Generalcommissariate ist im Erscheinen begriffen; soeben wurde der zehnte Band in Form eines grofsen Quartheftes ausgegeben. Er behandelt eine Anzahl chemischer Industrien; der Bericht über die Industrie organischer Verbindungen stammt aus der Feder von P. Friedländer. Er ist kurz und allgemein gehalten und vereinigt sich mit den Verfassern der übrigen Abschnitte in der Klage, dafs Oesterreich trotz günstiger äufserer Bedingungen an der modernen Entwickelung der chemischen Industrie einen so beschränkten Antheil hat. Ungenügende wissenschaftliche Initiative der Hochschulen einerseits, mangelndes Verständnifs der Industrie für wissenschaftliche Anregungen andererseits wird als Grund dieser wenig erfreulichen Erscheinung angegeben.

Natürlich brachten auch die technischen Zeitschriften ausführliche Berichte über die Ausstellung. Unter ihnen ist besonders zu erwähnen eine Reihe von Aufsätzen, welche O. N. Witt unter dem Titel „Die Chemie auf der Weltausstellung zu Paris 1900" in der Chemischen Industrie veröffentlicht, welche aber bis zu diesem Augenblicke nur zum kleinsten Theil erschienen ist. Hervorgehoben sei daraus die gerechte Würdigung der französischen Farbenindustrie [1]). Es wird darauf hingewiesen, wie der französische Erfindergeist, welcher ja in der ersten Entwickelungsphase der Theerfarbenerzeugung eine führende Rolle spielte, auch jetzt wieder durch die Erfindung der Schwefelfarben dem Fortschritt einen mächtigen Impuls gegeben hat.

Das von H. Wichelhaus verfafste Schriftchen: Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit [2]) ist, mit Nach-

---

[1]) Chem. Ind. 24, 250 ff. — [2]) Jahrb. 3, 416 (1893).

trägen versehen, neu aufgelegt worden (Braunschweig 1900). Verfasser glaubt, dafs für 1898 die Gesammterzeugung von Theerfarbstoffen in Deutschland mit 120 Millionen Mark nicht zu hoch geschätzt sei. „Auf der ganzen Welt giebt es 57 gröfsere Theerfarbstofffabriken, davon 14 in Deutschland, 9 in Frankreich und 15 in Rufsland, welche letzteren meist Zweiggeschäfte deutscher Fabriken sind, ferner 7 in England, 7 in der Schweiz, 2 in Amerika, 2 in Holland, 1 in Oesterreich. Die deutschen Fabriken beschäftigen an 20000 Arbeiter und mehr als 500 wissenschaftlich gebildete Chemiker."

Die von den verschiedenen Industrieländern gelieferten Mengen an Steinkohlentheer beziffert das im vorjährigen Berichte erwähnte Werk von G. Schultz [1]) wie folgt [2]):

England	etwa	660 000	Tonnen
Deutschland	„	160 000	„ [3])
Frankreich	„	80 000	„
Belgien	„	50 000	„
Holland	„	30 000	„
Amerika	„	120 000	„
		1 100 000	Tonnen.

Auf dem Gebiete des Patentwesens sind die im vorigen Jahre [4]) erwähnten Discussionen sehr lebhaft fortgesetzt worden. Gelegentlich der Weltausstellung tagte in Paris ein internationaler Congrefs für gewerblichen Rechtsschutz, und ein deutscher Congrefs derselben Tendenz wurde in Frankfurt a. M. abgehalten. Es ist nicht möglich, die zu Tage getretenen, zum Theil sehr weit aus einander gehenden Ansichten hier wiederzugeben, und mufs auf die sehr ausführlichen Darlegungen von E. Klöppel [5]) und J. Ephraim [6]) verwiesen werden [7]). — Auch Bestrebungen, das englische Patentgesetz zu reformiren, haben sich bemerkbar gemacht [8]). — Ferner sei erwähnt, dafs ein Reichsgesetz, betreffend die Patentanwälte für Deutschland erlassen wurde, welches die Ausübung der Patentanwaltspraxis von der Ablegung einer technischen und juristischen Prüfung abhängig macht [9]). — In Rücksicht auf eine gewisse Schwankung, welche sich in der Praxis des Patentamtes hinsichtlich der Patentfähigkeit von Hülfsstoffen und Zwischenproducten der Theerfarbenindustrie zeitweilig gezeigt hat, ist diese Frage von Th. Diehl eingehend erörtert worden [10]). Wie nicht anders denkbar, konnte

[1]) Jahrb. 9, 368 (1899). — [2]) Vergl. ibid. 1, 397 (1891). — [3]) Davon 100000 Tonnen Gastheer und 60 000 Tonnen Kokstheer. — [4]) Jahrb. 9, 367 (1899). — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 2, 219, 583, 1023. — [6]) Ibid. 1900, S. 211, 457. — [7]) Vergl. ferner auch Chem.-Ztg. 24, 331; Chem. Ind. 1900, S. 432. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1314; 1901, S. 375. — [9]) Ibid. 1900, S. 1302; Lehne's Färberzeitung 1900, S. 325, 327. — [10]) Chem. Ind. 23, 124.

er nur zu einem bejahenden Ergebnisse gelangen. — Endlich sei hier kurz ein Patentstreit zwischen der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. und der Firma Kalle u. Co. erwähnt, welcher fünf Jahre lang vor den amerikanischen Gerichten geführt und im verflossenen Jahre zu Gunsten der ersteren entschieden wurde. Es handelte sich um das Indoinblau — Safraninazo-β-Naphtol —, welches 1891 von P. Julius erfunden wurde und seitdem in der Baumwollindustrie zu grofser Bedeutung gelangt ist. „Es liegt hier der erste Fall vor, dafs ein auf dem Gebiete organischer Farbstoffe entnommenes amerikanisches Patent einem durch die zwei Instanzen geführten Angriff Stand gehalten hat, ohne eine Einschränkung oder Abänderung erfahren zu müssen“ [1]).

Dem Berichte über die Thätigkeit des deutschen Patentamtes 1900 [2]) sei hier nur der Hinweis entnommen, dafs im Kalenderjahre 1901 die noch Schutz geniefsenden Patente aus dem Jahre 1886 in Folge Ablaufes der gesetzlichen Dauer erlöschen. Im Ganzen sind bis jetzt 996 Patente durch Zahlung der 15 Jahresgebühr verlängert worden. Da bis zum Ablaufe des Jahres 1886 insgesammt 38569 Patente ertheilt waren, so ergiebt sich, dafs die gesetzliche Höchstdauer bisher 2,5 Proc. aller ertheilten Patente erreicht haben. — Da in 41 Classen die Patente aus dem Jahre 1886 sämmtlich vor Ablauf der 15jährigen Schutzdauer erloschen waren, so kommt auf die übrigen Classen — also auch auf die Chemie — ein die obigen 2,5 Proc. wesentlich überschreitender Antheil an dauerhaften Patenten.

Auf dem IV. internationalen Congrefs für angewandte Chemie zu Paris berichtete Marie über die Verwendung der Elektrolyse in der organischen Industrie [3]) und kam zu dem Schlusse, dafs dieselbe — abgesehen von der Jodoformfabrikation — momentan noch verschwindend ist.

In wirthschaftlicher Hinsicht ist noch zu berichten, dafs der allgemeine Rückgang, welchen die deutsche Industrie nach einer Periode beispiellosen Aufschwunges gegenwärtig erfährt, natürlich auch die chemische Industrie, insbesondere die Theer- und Farbenindustrie, berührt. Im abgelaufenen Jahre hat sich diese Wandlung freilich noch nicht stark fühlbar gemacht.

Endlich sei auf die am 20. October 1900 erfolgte Eröffnung des Hofmannhauses in Berlin verwiesen, durch welches sich die deutsche chemische Gesellschaft ein dauerndes Heim begründet hat, und an dessen Errichtung die deutsche Farbenindustrie in grofsartiger Weise betheiligt ist. Ein ausführlicher Bericht darüber

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1. — [2]) Chem. Ind. 24, 282. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 982.

wurde im Auftrage der Gesellschaft von A. Pinner verfafst[1]). Die ersten wissenschaftlichen Vorträge, welche in dem herrlichen Sitzungssaale gehalten wurden, betrafen die Geschichte der Indigosynthese[2]).

Der Theer und seine Bestandtheile.

Den Theer amerikanischer Gaswerke untersuchten A. H. White und H. W. Hefs[3]); sie fanden ihn, abgesehen von seinem Gehalte an Anthracen, geringwerthig wegen der geringen Mengen an Leichtölen und Phenolen.

Zur Bestimmung von Benzol und Aethylen im Leuchtgase empfiehlt Fr. Haber[4]) von Neuem eine schon früher von ihm angegebene Methode[5]); nach derselben werden erst beide Kohlenwasserstoffe gemeinsam durch Absorption bestimmt, und dann das Aethylen durch Ueberführung in $C_2H_4Br_2$. Vergleiche E. Harbeck und G. Lunge[6]).

Im Anschlufs an ihre Untersuchungen über die Natur des Erdöles[7]) haben G. Krämer und A. Spilker[8]) das bei der Schwefelsäurewäsche des Rohxylols abfallende Phenylxylyläthan der Druckdestillation unterworfen, wobei grofse Mengen von Methylanthracen und Anthracen erhalten wurden; daneben Phenole, Toluol, ψ-Cumol, Xylol und hochsiedende Oele — ferner Wasserstoff und Methan. Das Anthracen ist ein secundäres Product, entstanden durch Zersetzung von Methylanthracen.

Zur Gewinnung eines hochprocentigen Anthracens wird nach einem Verfahren der Actiengesellschaft für Theer- und Erdölindustrie in Berlin[9]) durch Schmelzen des Rohanthracens und partielles Krystallisiren zunächst ein 45- bis 50proc. Product hergestellt, und dieses bei etwa 260° mit Aetzkali geschmolzen. Es bilden sich zwei Schichten, die untere enthält die Kaliumverbindung des Carbazols, die obere das Anthracen. Die Schichten werden getrennt, und das Anthracen durch Waschen mit Benzol von anhängendem Phenanthren befreit. (Früher wurde das Rohanthracen behufs Entfernung des Carbazols mit Kali destillirt.)

Th. Welton[10]) behandelt das Rohanthracen zur Reinigung mit flüchtigem Ammoniak unter Druck; die gewöhnlichen Verunreinigungen gehen in Lösung, während das Anthracen zurückbleibt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, Sonderheft. — [2]) Vergl. den Abschnitt „Indigo“ dieses Berichtes. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 509. — [4]) Journ. f. Gasbel. 43, 347; Chem. Centralbl. 1900, 1, 1309. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2700 (1896). — [6]) Jahrb. 7, 393 (1897) — [7]) Ibid. 9, 359 (1899). — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2265 (1900). — [9]) D. R.-P. 111 359 vom 8. April 1899. — [10]) D. R.-P. 113291 v. 11. März 1899.

Durch eine Untersuchung über die Oxydationsproducte des Chrysens von C. Graebe und F. Hönigsberger[1]) haben die früher gewonnenen Anschauungen über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs[2]) erneute Bestätigung gefunden.

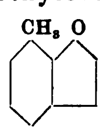
Die Reindarstellung von Cumaron und Inden aus dem Steinkohlentheer, welche bisher noch nicht in technisch befriedigender Weise gelungen ist, versuchten G. Krämer und A. Spilker[3]) durch Polymerisirung mittelst Schwefelsäure, Isolirung des dadurch entstehenden „Cumaron- und Indenharzes“ und Spaltung der letzteren durch Destillation zu bewerkstelligen. Bis zu einem gewissen Grade ist ihnen das auch gelungen: sie erhielten schliefslich Cumaron und Hydrinden, deren Trennung durch Ueberführung des ersteren in die Pikrinsäureverbindung möglich war;. ein Theil des Cumarons zersetzt sich aber bei der Depolymerisation unter Bildung von Phenol und Aethylbenzol:

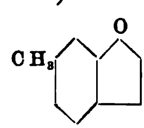
$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O}{>} = C_2 + C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH}$$

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{O}{>} + H_6 = H_2O + C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 . CH_3}{H}$$

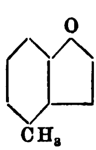
Methylcumaron giebt unter denselben Verhältnissen o-Kresol. — Die Bemühungen, aus dem höher siedenden Antheil des neutralen Harzdestillates reines Inden zu gewinnen, blieben erfolglos.

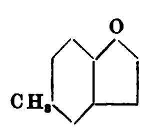
R. Stoermer hat in Gemeinschaft mit J. Boes[4]) zwei, bei 185 bis 195° bezw. 215 bis 225° siedende Theerfractionen auf homologe Cumarone untersucht und konnte in ersterer, aufser nichtpolymerisirbaren Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Inden und drei oder vier Methylcumarone (I bis IV)

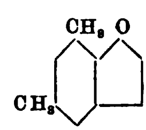
I. 

II. 

oder

III. 

und IV. 

V. 

nachweisen; in letzterer ein Dimethylcumaron (V). — R. Stoermer hat gleichzeitig eine ausführliche Arbeit: „Syn-

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 311, 257. — [2]) Jahrb. 3, 418 (1893); 6, 397 (1896). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2257 (1900). — [4]) Ibid. 33, 3013 (1900).

thesen und Abbaureactionen in der Cumaronreihe", veröffentlicht, auf welche hier aber nur verwiesen werden kann [1]).

Die technische Verwendung von Cumaron und Inden ist bisher eine geringe, wegen der labilen Natur dieser Körper und wegen der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung. Nach G. Krämer [2]) glaubte man vorübergehend im Hydrinden einen brauchbaren Riechstoff aufgefunden zu haben: das „Cumaronharz", ein Gemisch von Polycumaron, Polyinden und deren Homologen findet als Benzollösung in der Lackfabrikation und zur Herstellung von Zeichenpapier eine gewisse Anwendung.

Als Reagens auf Phenole empfiehlt G. Candussio [3]) eine 1 proc. Kaliumferricyanidlösung mit 10 bis 20 Proc. Ammoniak. Es entsteht eine braune, bei einigen Phenolen gelbe Färbung. Die Reaction soll empfindlicher sein als die mit Eisenchlorid.

Das Kresol des Steinkohlentheers besteht aus etwa 35 Proc. o-, 40 Proc. m- und 25 Proc. p-Kresol. Für Desinfectionszwecke wird im Allgemeinen das Gemisch der Isomeren verwendet; für andere Zwecke aber ist es nothwendig, eine Trennung vorzunehmen, z. B. für die Darstellung der in der Farbenindustrie und in der Industrie synthetischer Heilmittel verwendeten Kresotinsäuren; ferner für die Erfordernisse der Sprengtechnik. Nur das m-Kresol giebt bei der Nitrirung ein der Pikrinsäure entsprechendes Trinitroderivat. Um die Menge des im Rohkresol enthaltenen m-Kresols zu bestimmen, nitrirt F. Raschig [4]) das Product in schwefelsaurer Lösung und bringt nach passender Abscheidung das entstandene Trinitrokresol zur Wägung. o- und p-Kresol werden dabei zu Oxalsäure verbrannt. Auf stark phenolhaltige Gemische ist die Methode nicht anwendbar. — Zur technischen Trennung der Isomeren unterwirft Derselbe [5]) das Rohkresol zunächst der fractionirten Destillation, wodurch sich das o-Kresol (Siedep. 188°) abscheiden läfst, während das zurückbleibende Gemisch von etwa 60 Proc. m-Kresol (Siedep. 201°) und 40 Proc. p-Kresol (Siedep. 199°) auf diese Weise nicht zerlegt werden kann. Die Trennung gelingt aber in Form der Sulfosäuren, und zwar entweder auf Grund der geringeren Löslichkeit der p-Kresolsulfosäure, oder indem man das Gemisch stufenweise durch Wasser zerlegt: bei 125 bis 130° spaltet die m-Kresolsulfosäure glatt die Sulfogruppe ab, und m-Kresol destillirt mit dem Wasserdampfe über; steigert man dann nach dem Abtreiben des gesammten m-Kresols die Temperatur auf 140 bis 160°, so wird auch die p-Kresolsulfosäure zerlegt. — H. Ditz [6]) weist dem gegenüber

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 312, 237; 313, 79. — [2]) Privatmittheilung. — [3]) Chem.-Ztg. 24, 299. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 759. — [5]) D. R.-P. 112545 v. 6. August 1899; 114975 v. 17. Decbr. 1899. — [6]) Zeitschrift f. angew. Chem. 1900, S. 1050.

auf die von ihm und Cedivoda angegebene Bromirungsmethode[1]) hin.

A. Pinner[2]) untersuchte verschiedene Fractionen des Steinkohlenpyridins auf die darin enthaltenen Basen und constatirte, dafs die bei 128 bis 134° siedenden Antheile hauptsächlich α-Picolin enthalten; die zwischen 137 bis 142° siedenden in etwa gleichen Mengen β- und γ-Picolin, neben wenig α-Picolin und sehr viel Dimethylpyridin. Bei der Untersuchung der Pyridinbasen aus Knochenöl hatte Weidel in den bei 132 bis 140° siedenden Antheilen nur α- und β-Picolin gefunden.

Aus einem schottischen Schieferöle isolirten Fr. Ch. Garret und J. A. Smythe[3]) α-Picolin, symmetrisches Collidin (α-γ-α'-Trimethylpyridin) und zwei bisher unbekannte Lutidine: α-β- und α-β'-Dimethylpyridin (Siedep. 160 bezw. 140°).

Lösungen von Pyridin in Mineral- oder Pflanzenölen sowie in Seifenlösungen empfiehlt das Berliner Holzcomptoir[4]) als bactericides und insecticides Mittel für Bäume und dergleichen.

Zwischenproducte der Theerindustrie.

In einigen Sorten käuflichen, „reinen Methylalkohols" stellte Fr. Krüger[5]) die Anwesenheit organischer Chlorverbindungen fest, welche bei der Verarbeitung erhebliche Störungen verursachten; er hält es deshalb für nöthig, beim Einkaufe die absolute Abwesenheit von Chlorverbindungen auszubedingen.

F. Ullmann und P. Wenner[6]) empfehlen das Methylsulfat als Alkylirungsmittel an Stelle von Jodmethyl. Der hohe Siedepunkt (188°) gestattet die Ausführung der Methylirung immer in offenen Gefäfsen, und die Reaction verläuft meist quantitativ. So wurde aus Anilin fast reines Monomethylanilin erhalten; aus m-Nitranilin das tertiäre m-Nitrodimethylanilin. Chinoline werden unter äufserst heftiger Reaction in die entsprechenden Chinoliniumverbindungen übergeführt, während Phenole nach Art der Schotten-Baumann'schen Benzoylirungsmethode durch Methylsulfat in wässerig alkalischer Lösung quantitativ methylirt werden können. — Die Darstellung des Methylsulfats geschieht nach einem Patente der Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin[7]), analog der des Aethylsulfats, durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Methylalkohol bei mittlerer Temperatur. — Uebrigens hat sich das Methylsulfat als ein äufsert gefährlicher Körper erwiesen: es sind

[1]) Jahrb. 9, 370 (1899). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1225. — [3]) Proc. Chem. Soc. 16, 190. — [4]) D. R.-P. 116 358, 116 359, 116 360 vom 23. Septbr. 1899. — [5]) Chem. Ind. 23, 91. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2476. — [7]) D. R.-R. 113 239 v. 8. März 1899.

in der Praxis schon mehrere Fälle vorgekommen, bei denen durch Einathmung seiner Dämpfe ein höchst qualvoller Tod herbeigeführt wurde. Dabei erwies sich die Lunge als vollkommen zerstört, und es scheint fast, als sei diese verhängnifsvolle Wirkung auf ungewöhnlich leichte Verseifbarkeit und dadurch bedingte Infiltration der Athmungswege mit freier Schwefelsäure zurückzuführen. Eine darauf bezügliche Mittheilung der Actiengesellschaft f. Anilinfabr. in Berlin [1]) hebt noch besonders hervor, dafs die Dämpfe des Methylsulfats geschmacklos und nahezu geruchlos sind und die Schleimhäute anscheinend bis zu einem gewissen Grade anästhesiren; die schädliche Wirkung tritt daher in der Regel erst nach einiger Zeit auf, dann aber um so stärker.

Die fabrikmäfsige Gewinnung von Formaldehyd wird bisher in der Weise betrieben, dafs Luft durch einen grofsen Ueberschufs von Methylalkohol geleitet wird, wobei sie den Dampf desselben aufnimmt, und die Mischung dann über glühende Contactkörper streicht. Da es hierbei schwierig ist, das günstigste Verhältnifs zwischen Luft und Methylalkoholdampf innezuhalten, so ist der Procefs nicht frei von Feuers- bezw. Explosionsgefahr; andererseits kann leicht ein Theil des Methylalkohols durch Verbrennung verloren gehen. Diese Uebelstände sucht M. Klar [2]) dadurch zu vermeiden, dafs in Bewegung befindliche, also regulirbare und mefsbare Mengen des Alkohols in fein zertheiltem Zustande einem vorgewärmten und gleichfalls gemessenen Luftstrome entgegengeführt werden. Zugleich wird der bei dem Processe übrig bleibende Stickstoff verwerthet, um die Luft zu verdünnen und dadurch den Oxydationsprocefs zu mäfsigen.

B. M. Pilhashy [3]) prüfte eine Anzahl von Reactionen auf Formaldehyd und kam zu dem Ergebnisse, dafs Phenylhydrazinchlorhydrat das beste Reagens ist, da es selbst bei einer Verdünnung von 1:250000 nach 10 Minuten langem Sieden noch eine deutliche Grünfärbung giebt.

Die quantitative Bestimmung des Formaldehyds führt J. Wolf [4]) bei concentrirten Lösungen nach einer etwas modificirten Methode von Blank und Finkenbeiner aus, durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart einer gemessenen Menge Normalnatronlauge und Titration der gebildeten Ameisensäure; bei sehr verdünnten Lösungen benutzt er ein auf der Trillat'schen Reaction beruhendes colorimetrisches Verfahren: Formaldehyd wird mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan (I) condensirt, und dieses durch Bleisuperoxyd zu dem Carbinol (II) oxydirt:

---

[1]) Chem. Ind. 23, 559. — [2]) D. R.-P. 106495 v. 1. Januar 1898. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 132. — [4]) Ann. chim. anal. appl. 5, 49; Chem. Centralbl. 1900, I, S. 692.

$$\text{I.}\quad CH_2\begin{cases}C_6H_4\,.\,NR_2\\C_6H_4\,.\,NR_2\end{cases}\qquad\qquad \text{II.}\quad HO\,.\,CH\begin{cases}C_6H_4\,.\,NR_2\\C_6H_4\,.\,NR_2\end{cases}$$

Letzteres giebt auf Zusatz von Essigsäure eine tiefblaue Färbung, deren Intensität mit derjenigen verglichen wird, welche eine verdünnte Formaldehydlösung von bekanntem Gehalte unter denselben Bedingungen liefert.

Durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure entsteht Acetaldehyddisulfosäure, $CHO.CH(SO_3H)_2$, welche aber sehr leicht unter Bildung von Methionsäure, $CH_2(SO_3H)_2$, zerfällt. Wie die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld gefunden haben [1]), läfst sich aber die erstere Säure ohne Zersetzung gewinnen, wenn das Reactionsproduct unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in Wasser eingetragen und bei der weiteren Verarbeitung alkalische Reaction ausgeschlossen wird. Die Acetaldehyddisulfosäure (in der Patentschrift als Aethylaldehyddisulfosäure bezeichnet) soll zu medicinischen Zwecken und zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Nach einem älteren Patente von H. de Grousilliers [2]) sollte Aceton durch Erhitzen von Holz in möglichst zerkleinerter Form (Sägemehl) mit gelöschtem Kalk dargestellt werden, wobei die Verwendung der zurückbleibenden Holzkohle durch den beigemischten Kalk unmöglich gemacht, bezw. beeinträchtigt wird. J. L. Hawliczek [3]) verwendet deshalb Holzblöcke, welche mit einer dünnen Schicht Kalk oder anderer alkalischer Erden, oder einer beim Erhitzen in Oxyd oder Carbonat übergehende Verbindung eines Schwermetalles überzogen werden. Die flüchtigen Destillationsproducte des Holzes geben beim Durchstreichen der Kalkschicht Acetat und bei höherer Temperatur Aceton. Nach Beendigung der Destillation ist der in Holzkohle verwandelte Block von einer losen Carbonatschicht umgeben, welche in der Regel von selbst abfällt. Bei Anwendung von Kalk oder Magnesia mufs die Temperatur auf etwa 500° gebracht werden; bei Baryt genügt ca. 300°.

Das von Denigès [4]) angegebene Acetonreagens — Lösung von HgO in verdünnter Schwefelsäure — ist nach C. Glücksmann [5]) kein specifisches Reagens auf Ketone oder Aldehyde, da es mit den meisten ätherischen Oelen bei andauerndem Schütteln weifse Niederschläge giebt.

Die Darstellung secundärer Amine der aliphatischen Reihe, z. B. Dimethyl- und Diäthylamin wird nach W. Marckwald und A. v. Droste-Hülshoff [6]) in vortheilhafter Weise ermöglicht,

[1]) D. R.-P. 106 501 v. 10. August 1898. — [2]) D. R.-P. 40 982 v. 23. Nov. 1886. — [3]) D. R.-P. 114 196 v. 6. Juni 1899. — [4]) Jahrb. 9, 371 (1899). — [5]) Zeitschr. Oesterr. Apoth. Verein 38, 1085; Chem. Centralbl. 1901, I, S. 135. — [6]) D. R.-P. 105 870 v. 1. Dec. 1897.

indem man aromatische Sulfamide bei Gegenwart von Alkali mit Halogenalkylen umsetzt, die dadurch entstehenden dialkylirten Sulfamide durch Erwärmen mit Chlorsulfonsäure spaltet und schliefslich das Amin durch Alkali in Freiheit setzt:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.SO_2.NH_2 + 2\,CH_3Cl + 2\,NaOH = C_6H_5.SO_2.N(CH_3)_2 + 2\,NaCl + 2\,H_2O$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5.SO_2.N(CH_3)_2 + SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown Cl\end{matrix} = C_6H_5.SO_2Cl + SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix}$$

$$\text{III.}\quad SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O = H_2SO_4 + NH(CH_3)_2$$

Das in II. gebildete Sulfochlorid wird durch Ammoniak in wieder für I. verwendbares Sulfamid verwandelt. — Dieses Verfahren liefert die secundären Amine unmittelbar frei von primären, tertiären oder quaternären Basen. In der Farbenindustrie dürfte es der Darstellung der Rhodamine aus Fluoresceïnchlorid zu Gute kommen.

Zur Trennung der bei der Nitrirung des Toluols gleichzeitig entstehenden o- und p-Verbindung wird neuerdings die nach dem Auskrystallisiren der Hauptmenge des p-Nitrotoluols zurückbleibende Flüssigkeit im Vacuum mit Colonne fractionirt, wobei das o-Nitrotoluol übergeht [1]).

Im Anschlufs an seine Untersuchungen über die Bildung der isomeren Nitrobenzoësäuren [2]) hat A. F. Hollemann gemeinsam mit B. R. de Bruyn die Nitrirung des Nitrobenzols studirt [3]). Es bilden sich bei Temperaturen zwischen 0 bis 40° stets alle drei Dinitrobenzole; die Menge der o-Verbindung schwankte zwischen 4,8 und 8,5 Proc.; die der m-Verbindung zwischen 90,9 und 93,5 Proc.; die der p-Verbindung zwischen $< 0,25$ und 1,7 Proc.

Während beim energischen Nitriren aromatischer Sulfosäuren vielfach die Sulfogruppe abgespalten wird, läfst sich nach einem Patente der Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin [4]) Chlorbenzol-p-sulfosäure bezw. o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure durch Nitriren in Dinitrochlorbenzolsulfosäure, $C_6H_2Cl^1(NO_2)_2^{2,6}(SO_3H)^4$, überführen. Dieselbe tauscht das Chlor leicht aus und dient besonders zur Darstellung von Diphenylderivaten (letztere sollen wahrscheinlich zur Erzeugung von Schwefelfarbstoffen verwendet worden; vergl. den letzten Abschnitt dieses Capitels).

---

[1]) G. Schultz, Chem. d. Steinkohlentheers, 3. Aufl., I, S. 57; O. N. Witt, Führer durch die Weltausstellung in Paris, S. 43. — [2]) Jahrb. 9, 143 (1899). — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 79. — [4]) D. R.-P. 116 759 v. 23. März 1899.

Die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper fesselt fortgesetzt das Interesse der Elektrochemiker. Eine ausführliche Studie über diesen Gegenstand veröffentlichte W. Löb[1]). Er weist besonders auf den Einflufs secundärer Reactionen hin; im Uebrigen liegt der Inhalt seiner Arbeit aufserhalb des Rahmens dieses Berichtes. — Dasselbe gilt von einer Untersuchung von K. Elbs[2]) über elektrochemische Reduction aromatischer Mononitrokörper in schwach alkalischer Lösung.

F. Haber und C. Schmidt[3]) haben die Bildung von Phenylhydroxylamin bei der elektrolytischen Reduction des Nitrobenzols in alkoholisch ammonikalischer Lösung in Gegenwart von Chlorammonium, mit einer Stromausbeute von 38 Proc. nachweisen können.

C. F. Böhringer u. Söhne und C. Messinger[4]) elektrolysiren Nitrobenzol und andere organische Nichtelektrolyte, indem sie es durch einen in einer Zelle als Kathode dienenden, porösen Leiter erster Classe, z. B. Kohle, hindurchpressen oder saugen. In Folge der dadurch bewirkten feinen Vertheilung des Nichtelektrolyten in dem Leiter wird ersterer gewissermafsen selbst zur Kathode, und der an derselben ausgeschiedene Wasserstoff tritt so mit dem Nichtelektrolyten in energische Reaction. Eine Umlagerung des aus dem Nitrobenzol gebildeten Phenylhydroxylamins in Amidophenol, wie bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure als Lösungsmittel, findet unter diesen Umständen nicht statt.

Der Firma C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim[5]) ist es auch gelungen, Nitrokörper glatt, ohne Bildung von Nebenproducten in die entsprechenden Amine überzuführen, was bisher nicht möglich war. Der Zweck wird erreicht durch Anwendung von Zinnkathoden oder durch Zusatz einer geringen Menge Zinnchlorür zum Kathodenelektrolyten. Man arbeitet am besten bei sehr hoher Strömdichte, bis zu 1800 Amp. pro Quadratmeter, 6,5 Volt und unter Abkühlung des Kathodenraumes. Die Reduction ist bei beginnender Wasserstoffentwickelung beendet. Es wird die Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol beschrieben; ferner von p-Toluidin, von m-Phenylendiamin, von α-Naphtylamin aus den entsprechenden Nitrokörpern, sowie die von Benzylamin aus Phenylnitromethan. — Statt des Zinns können auch andere Metalle, wie Kupfer, Blei, Eisen, Chrom, Quecksilber, verwendet werden.

Nach A. Rohde[6]) kann o- und p-Phenylendiamin vortheil-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 641. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 133. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 271. — [4]) D. R.-P. 109 051 vom 4. Octbr. 1898. — [5]) D. R.-P. 116 942 v. 24. Mai 1899; 117 007 v. 10. April 1900. — [6]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 328.

haft durch elektrolytische Reduction von o- bezw. p-Nitranilin dargestellt werden, während m-Nitranilin einen Azokörper giebt.

W. Löb [1]) hat die Elektrosynthese des Benzidins aus Nitrobenzol dadurch vortheilhafter gestaltet, dafs er letzteres zuerst in alkalischer Lösung zu Azo- oder Azoxybenzol reducirte, darauf diese in saure Lösung in Hydrazobenzol, und weiter in Benzidin überführte. — Vergl. auch Chem. Fabr. vorm. Weiler-ter-Meer in Uerdingen a. Rh. [2]).

Nitrokörper welche noch saure oder basische Gruppen enthalten, lassen sich nach P. Goldberger [3]) durch hydroschweflige Säure bezw. Disulfit und Zinkstaub, besonders glatt reduciren: p-Nitrophenol zu p-Amidophenol, p-Nitranilin zu p-Phenylendiamin u. s. f.

Die Ueberführung primärer aromatischer Amine in Nitro- und Nitrosoverbindungen mittelst des Caro'schen Reagens [4]) — Einwirkungsproduct von concentrirter Schwefelsäure auf Persulfat — ist der Bad. Anilin- und Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. [5]) patentirt worden.

Die Einwirkung unterchlorigsaurer Salze auf primäre Amine verläuft, nach W. Meigen und W. Normann [6]), je nach der Natur des Amins in zwei ganz verschiedenen Richtungen. Vor längerer Zeit hatten Claus und Jacek [7]) auf diese Weise aus β-Naphtylamin α,β-Naphtazin erhalten:

$$2\,C_{10}H_7\,.\,NH_2 + O_3 \;=\; C_{10}H_6\!\left<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right>\!C_{10}H_6 + 3\,H_2O.$$

Die Verfasser haben dies bestätigt und auch bei der 2,6-(β)-Naphtylaminsulfosäure den entsprechenden Reactionsverlauf constatirt. Aus Anilin, p-Toluidin, p-Xylidin und deren Substitutionsproducten ergaben sich dagegen die entsprechenden Azoverbindungen:

$$2\,C_6H_5\,.\,NH_2 + O_2 \;=\; C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_5 + 2\,H_2O,$$

während aus α-Naphtylamin und seinen Sulfosäuren überhaupt kein krystallisirtes Product erhalten werden konnte.

H. E. Armstrong und W. Berry [8]) haben gefunden, dafs Anilin bei der Einwirkung einer genügend starken rauchenden Schwefelsäure, wobei im Allgemeinen p-Sulfanilsäure entsteht, zum Theil in m-Amidobenzolsulfosäure übergeführt wird.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2329; D. R.-P. 116467 v. 31. Mai 1900. — [2]) D. R.-P. 116871 v. 28. März 1899. — [3]) Oesterr. Chem.-Ztg. 3, 470; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 1014. — [4]) Jahrb. 9, 146, 375 (1899); vergl. Cap. Anorgan. Chem. S. 93 f. — [5]) D. R.-P. 110575 v. 2. Juni 1898. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2711 (1900). — [7]) D. R.-P. 78748 v. 16. August 1892. — [8]) Proc. Chem. Soc. 16, 159.

E. Lamberts[1]) verwendet zur Sulfonirung aromatischer Amine und Kohlenwasserstoffe das durch Erhitzen von Bisulfat und Schwefelsäure entstehende Salz $MeH_3(SO_4)_2$. Durch Regelung der Temperatur und der Menge des Reagens können so Mono-, Di- oder Trisulfosäuren dargestellt werden, wie $C_6H_4.NH_2.SO_3H$, $C_{10}H_6.NH_2.SO_3H$, $C_{10}H_7.SO_3H$, $C_6H_5.SO_3H$, $C_6H_4(SO_3H)_2$, $C_6H_3(SO_3H)_3$ etc.

Zur Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Amine hat O. Hinsberg vor längerer Zeit die aromatischen Sulfochloride vorgeschlagen, welche mit den primären Basen alkalilösliche Sulfamide (I), mit secundären alkaliunlösliche (II) geben und mit tertiären gar nicht reagiren[2]):

I. $C_6H_5.NH.SO_2.C_6H_5$ II. $C_6H_5.NR.SO_2.C_6H_5$.

Inzwischen wurde von anderer Seite darauf hingewiesen, dafs die Reaction zuweilen irrige Ergebnisse liefert. Hinsberg hat nun neuerdings[3]) gezeigt, wie diese zu vermeiden sind, zugleich aber auch im β-Anthrachinonsulfochlorid, $C_{14}H_7O_2.SO_2Cl$ ein Reagens gefunden, welches auch in Fällen, in denen Benzol- oder Toluolsulfochlorid versagt, erfolgreich angewendet werden kann. — Wegen der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden.

Die Alkylirung primärer, secundärer und tertiärer Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe läfst sich nach den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. mittelst der Alkylester aromatischer Sulfosäuren bewirken. Statt der zu erwartenden Sulfanilide erhält man die betreffenden Alkylamine, z. B.:

$$CH_3.C_6H_4.SO_2OC_2H_5 + C_6H_5.NH_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.OH + C_6H_5.NH.C_2H_5.$$

Neben den monoalkylirten Basen entsteht je nach der Arbeitsweise eine gewisse Menge dialkylirtes Product. Gegenüber der Alkylirung mittelst der Halogenalkyle entfällt bei der neuen Methode meist das Arbeiten unter Druck, auch verläuft der Procefs im Allgemeinen glatter; man kann secundäre Basen aus primären darstellen, tertiäre aus secundären, und Ammoniumbasen.

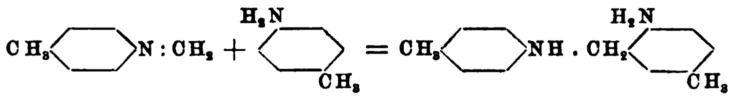
Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. haben ihre früheren Patente zur Darstellung von p-Amidobenzylanilin und seinen Homologen[5]) nach verschiedenen Richtungen erweitert[6]). Wie die primären, so lassen sich auch die

[1]) D. R.-P. 113784 vom 7. Febr. 1899. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2962 (1890). — [3]) Ibid. 33, 3526. — [4]) D. R.-P. 112177 v. 1. August 1899. — [5]) Jahrb. 6, 406 (1896); 9, 378 (1899). — [6]) D. R.-P. 105797, 108064, 109498 v. 13. März 1898; 116959 v. 19. Januar 1900.

alkylirten Amine mit Methylenverbindungen condensiren, wodurch die Alkylderivate des p-Amidobenzylanilins und seiner Homologen entstehen:

$$CH_3 . C_6H_4 . N:CH_2 + C_6H_5 . NR_2 = CH_3 . C_6H_4 . NH . CH_2 . C_6H_4 . NR_2.$$

Condensirt man dagegen die Methylenverbindungen primärer Amine, deren p-Stellung besetzt ist, mit dem gleichen Amin, so erhält man die Homologen des o-Amidobenzylanilins:



Analog den Aminen reagiren auch die Phenole, wodurch Oxybenzylanilin und seine Homologen gebildet werden:

$$C_6H_5 . N:CH_2 + C_6H_5 . OH = C_6H_5 . NH . CH_2 . C_6H_4 . OH.$$

Auffallenderweise erfolgt beim Phenol die Condensation in der o-Stellung zum OH, während Guajacol die Anhydroverbindung in p-Stellung aufnimmt. Ebenso wie Amidobenzylanilin und seine Homologen, lassen sich auch deren Sulfosäuren darstellen.

Das von der Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin als Entwickler unter dem Namen Nerogen D in den Handel gebrachte, angeblich symmetrische Chlor-m-phenylendiamin ist von P. Cohn und A. Fischer[1]) eingehend untersucht worden. Danach kommt ihm nicht die angenommene Constitution zu, sondern die Formel $C_6H_3 . (NH_2)_2^{1,3} Cl^4$. Es wurden eine Reihe von Derivaten, unter Anderem Azo- und Chinonimidfarbstoffe daraus dargestellt.

E. Täuber und F. Walder[2]) haben gelegentlich ihrer Arbeiten über das Bismarckbraun[3]) die interessante Beobachtung gemacht, dafs m-Phenylendiamin, trotz seiner beiden primären Amidogruppen, sich unter gewissen Bedingungen direct nitrosiren läfst, unter Bildung des bisher unbekannten Mononitroso-m-phenylendiamins, $C_6H_3 . NO(NH_2)_2$. Die Nitrosirung verläuft allerdings niemals glatt, vielmehr entsteht als Hauptproduct das Bismarckbraun, aber es gelingt doch, 20 Proc. des verarbeiteten Diamins an reiner Nitrosobase zu gewinnen. Auf die Einzelheiten des Verfahrens kann hier nicht eingegangen werden. Das Nitroso-m-phenylendiamin bildet granatrothe, glänzende Blättchen oder Nadeln des monoklinen Systems: es ist in Aether und Benzol völlig, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser löst es sich reichlich, ebenso in Alkohol. Bei 210° schmilzt es unter

[1]) Monatsh. f. Chem. 21. 267. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2116. — [3]) Jahrb. 7, 419 f. (1897); vergl. auch 8, 427 (1898).

starkem Aufblähen. Das Chlorhydrat bildet lange, rothbraune, leicht lösliche Nadeln, oder glänzende, nahezu schwarze Prismen. — Die Base besitzt die für das einfache Molekül berechnete Molekulargröfse; sie geht bei der Reduction in saurer Lösung in 1,2,4-Triamidobenzol über; beim Erhitzen ihrer Salze mit β-Naphtol reagirt sie unter Bildung eines Farbstoffes, ähnlich wie das Nitrosodimethylanilin.

J. Troeger und E. Ewers [1]) stellten durch Einwirkung von arylsulfinsauren und arylthiosulfonsauren Salzen auf Diazokörper der Benzol-, Naphtalin- und Diphenylreihe eine grofse Anzahl von beständigen Verbindungen dar, z. B.:

$$C_6H_5 . N_2 . S . SO_2 . C_6H_5,$$
$$C_6H_5 . SO_2 . N_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . N_2 . SO_2 . C_6H_5,$$
$$C_6H_5 . SO_2 . S . N_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . N_2 . S . SO_2 . CH_3.$$

Es sind gelbe oder rothgelbe krystallinische Substanzen, welche aber zum Theil bald amorph werden, zuweilen auch gleich amorph ausfallen und sich bei scharf bestimmbaren Temperaturen zersetzen.

Die Darstellung von Homologen und Substitutionsproducten des Diaminodiphenylmethans gelang den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [2]) durch Erhitzen von o- oder p-Amidobenzylanilin, ihren Homologen und dergleichen mit Salzen von Homologen des Anilins oder solchen secundärer oder tertiärer Basen, sowie von Diaminen mit unbesetzter p-Stellung, z. B.:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} C_6H_3 . CH_3^2 . NH_2^1 \\ NH^1 . C_6H_4 . CH_3^4 \end{matrix}\right. + HC_6H_3 . CH_3^2 . NH_2^1 = CH_2\left\langle\begin{matrix} C_6H_3 . CH_3^2 . NH_2^1 \\ C_6H_3 . CH_3^2 . NH_2^1 \end{matrix}\right. + H_2N^1 . C_6H_4 . CH_3^4$$

Es konnten so eine grofse Menge theils symmetrischer, theils unsymmetrischer Combinationen dargestellt werden.

P. Cohn und A. Fischer [3]) haben durch eine eingehende Untersuchung den Verlauf dieser Reaction bestätigt und die Angabe des Patentes besonders durch Analyse der betreffenden Verbindungen in sehr wünschenswerther Weise ergänzt.

P. Cohn [4]) machte einige Angaben über die besten Verhältnisse zur Darstellung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan durch Condensation von Formaldehyd mit Dimethylanilin in Gegenwart von Salzsäure.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 369. — [2]) D. R.-P. 107718 v. 13. März 1898. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2586 (1900). — [4]) Chem.-Ztg. 24, 564.

Ersetzt man in dem Verfahren zur Darstellung von p-Amidobenzylanilin und seinen Homologen[1]) die Methylenverbindungen der primären Amine durch ihre Benzylidenverbindungen — „Anhydroverbindungen aromatischer Aldehyde" —, so erhält man nach den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[2]) in der CH_2-Gruppe substituirte Amidobenzylarylamine und deren Homologe, z. B.:

$$C_6H_5\,.\,CH:N\,.\,C_6H_5 + C_6H_5\,.\,NH_2 = C_6H_5\,.\,CH\left\langle\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_5 \\ C_6H_4\,.\,NH_2 \end{array}\right.$$

Durch Erwärmen mit Mineralsäuren werden die so erhaltenen Basen quantitativ in die entsprechenden Diamidotriphenylmethankörper umgelagert:

$$C_6H_5\,.\,CH\left\langle\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_5 \\ C_6H_4\,.\,NH_2 \end{array}\right. = C_6H_5\,.\,CH\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4\,.\,NH_2 \\ C_6H_4\,.\,NH_2 \end{array}\right.$$

Läfst man dagegen die Salze aromatischer Amine einwirken, so erfolgt die Umsetzung beispielsweise in folgendem Sinne:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,CH\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4\,.\,NH_2 \\ NH\,.\,C_6H_5 \end{array}\right. & = & C_6H_5\,.\,CH\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4\,.\,NH_2 \\ C_6H_3\,.\,CH_3\,.\,NH_2 \end{array}\right. \\ + \; H\,.\,C_6H_3\,.\,CH_3\,.\,NH_2 & & + \; H_2N\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

Auf diese Weise können natürlich sehr mannigfaltige Combinationen erzielt werden. Verwendet man zur Condensation p-Nitrobenzaldehyd, so erhält man nitrirte Amidobenzylarylamine, welche durch Reduction mit Schwefelalkali in primäre Phenylauramine übergehen:

$$NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,CH\left\langle\begin{array}{l} NH\,.\,C_6H_5 \\ C_6H_4\,.\,NH_2 \end{array}\right. \longrightarrow C_6H_5\,.\,N:C\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4\,.\,NH_2 \\ C_6H_4\,.\,NH_2 \end{array}\right.$$

Dieselben haben als Farbstoffe keinen Werth und dienen nur als Zwischenproducte zur Darstellung von Diamidobenzophenonen, da sie wie alle Auramine durch Säuren in Keton und Amin gespalten werden.

Durch Einwirkung von Natronlauge auf p-Nitrotoluol-o-sulfosäure unter ganz bestimmten Bedingungen entsteht p-Dinitrosostilbendisulfosäure, welche durch Oxydation in p-Dinitrostilbendisulfosäure übergeführt werden kann[3]). Nach einem Patente von Levinstein Limited in Manchester[4]) entsteht die letztere Verbindung direct, wenn man das Alkali in Gegenwart eines ge-

---

[1]) S. oben S. 412 f. — [2]) D. R.-P. 106 497, 108 346, 111 041 v. 13. März 1898. — [3]) Jahrb. 3, 439 (1893). — [4]) D. R.-P. 106 961 v. 12. Sept. 1897.

eigneten Oxydationsmittels, wie Hypochlorit oder Hypobromid, einwirken läfst:

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_3 . SO_3H . NO_2 \\ CH_3 . C_6H_3 . SO_3H . NO_2 \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} CH . C_6H_3 . SO_3H . NO_2 \\ \| \\ CH . C_6H_3 . SO_3H . NO_2 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Die Reduction von Dinitrostilben zu Diamidostilben, $NH_2 . C_6H_4 . CH : CH . C_6H_4 . NH_2$, welche nach den bisher angegebenen Verfahren nur unbefriedigend gelingt, vollzieht sich nach M. Freund und R. Niederhofheim[1]) leicht und in guter Ausbeute, bei Anwendung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium in wässeriger Lösung.

A. Wohl[2]) hat gefunden, dafs aromatische Nitrokohlenwasserstoffe durch Behandeln mit trockenem, fein vertheiltem Alkali in die entsprechenden Nitrophenole übergehen. Nitrobenzol liefert bei 45 bis 50° im Wesentlichen o-Nitrophenol, neben wenig p-Nitrophenol u. s. f. Dies ist eine directe Hydroxylirung, offenbar unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs. — Es wird im Allgemeinen Kaliumhydroxyd benutzt; um die Reaction zu mäfsigen, empfiehlt es sich jedoch, unter Umständen das Kaliumhydroxyd ganz oder theilweise durch Natriumhydroxyd zu ersetzen, oder auch diese Alkalien durch einen Kalkzusatz zu verdünnen.

Th. Kempf[3]) ist es gelungen, Benzol durch anodische Oxydation in Chinon, und dieses dann weiter durch kathodische Reduction in Hydrochinon überzuführen; in beiden Fällen dient verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) erhielten durch Einwirkung nascirender Blausäure auf Benzochinon, neben Hydrochinon, Dicyanhydrochinon:

$$2C_6H_4O_2 + 2HCN = C_6H_4(OH)_2 + C_6H_2(OH)_2^{1,4}(CN)_2^{2,3}.$$

Letzteres krystallisirt mit $2H_2O$ in gelblichen Nadeln; seine neutralen Lösungen fluoresciren blau, die saure violett, die gelbgefärbte alkalische intensiv grün. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blauviolett. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geht es in p-Dioxyphtalimid:

$$C_6H_2(OH)_2\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\rangle NH$$

über. Das Dicyanhydrochinon soll zur Darstellung von Zwischenproducten für die Farbenfabrikation und als pharmaceutisches Product verwendet werden.

---

[1]) D. R.-P. 115 287 v. 14. Nov. 1899. — [2]) D. R.-P. 116 790 v. 8. Juli 1899. — [3]) D. R.-P. 117 251 v. 10. Nov. 1899. — [4]) D. R.-P. 117 005 v. 20. Dec. 1899.

Das käufliche Phloroglucin, welches aus Resorcin durch Schmelzen mit Aetznatron dargestellt wird, ist stets durch Biresorcin verunreinigt. Nach G. S. Fraps[1]) kann es auf Grund der geringeren Löslichkeit des letzteren in Salzsäure von 1,06 d gereinigt werden[2]).

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Monomethylanilin in Gegenwart von Salzsäure erhielt C. Goldschmidt[3]) den „p-Anhydromonomethylamidobenzylalkohol"[4]):

$$CH_2O + C_6H_5.NH.CH_3 = p\text{-}C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2.OH \\ \diagdown NH.CH_3\end{matrix} \longrightarrow p\text{-}C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown NCH_3 \diagup\end{matrix}O.$$

Besonders zahlreich waren die Arbeiten über aromatische Aldehyde. Zunächst sind hier einige neue Methoden zu erwähnen, welche ganz allgemein zur Darstellung von Aldehyden dienen können.

J. H. Ziegler[5]) führte die Aldehydgruppe mittelst Knallquecksilber in den Benzolkern ein; je nach der Natur des Ausgangskörpers wirkt trockene Chlorwasserstoffsäure oder Aluminiumchlorid als Reactionsvermittler. Der Erfinder nimmt an, dafs dabei aus dem Knallquecksilber zunächst Formochloridoxim entsteht, welches dann sofort mit einem Wasserstoffatome des Benzolkerns in Reaction tritt:

$$\underset{\text{Knallsäure}}{C:N.OH} + HCl = \underset{\text{Formochloridoxim}}{ClHC:N.OH}$$

$$C_6H_6 + ClHC:N.OH = HCl + C_6H_5.CH:N.OH.$$

Das so entstehende Aldoxim wird dann in bekannter Weise in den freien Aldehyd übergeführt. — So erhält man aus Benzol Benzaldehyd und entsprechend dessen Homologe; aus Phenolen die Oxyaldehyde, z. B. aus Resorcin den Resorcylaldehyd, $C_6H_3(OH)_2.CHO$, aus Pyrogallol Pyrogallolaldehyd, $C_6H_2(OH)_3CHO$, u. s. f.

Nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[6]) tritt bei der Oxydation aromatischer Dibenzylamine eine Abspaltung von Aldehyd ein:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\diagdown \\ C_6H_5.CH_2\diagup\end{matrix}N.C_6H_5 + O = C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5.$$

Da das daneben entstehende monobenzylirte Amin nach dem D. R.-P. 91503[7]) durch Oxydation in Benzylidenanilin, $C_6H_5.CH:$

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 24, 270. — [2]) Ueber die Darstellung von Phloroglucin aus 1,3,5-Triamidobenzol vergl. Jahrb. 9, 379 (1899). — [3]) Chem.-Ztg. 24, 284. — [4]) Vergl. Jahrb. 5, 417 (1895). — [5]) D. R.-P. 114195 v. 26. Juli 1899. — [6]) D. R.-P. 110173 v. 26. Febr. 1898. — [7]) Jahrb. 7, 403 (1897).

$N . C_6H_5$, übergeht, welches seinerseits durch Säuren in Amin und Aldehyd gespalten wird, so können die beiden Benzylgruppen des Dibenzylamins in den entsprechenden Aldehyd übergeführt, aus 1 Mol. Dibenzylamin also 2 Mol. Aldehyd gewonnen werden.

Th. Curtius[1]) hat in dem Hydrazin ein Mittel gefunden, um aromatische Aldehyde aus den zugehörigen Säuren darzustellen. Die Hydrazide der letzteren erleiden in alkalischer Lösung eine Selbstreduction, zu welcher ein Theil des Hydrazins verbraucht wird und gehen dadurch in tertiäre Hydrazone über:

$$\underset{\text{2 Mol. Benzhydrazid}}{2C_6H_5.CO.NH.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Benzalbenzoylhydrazin.}}{C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_6H_5}$$

Letztere werden durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in folgendem Sinne gespalten:

$$C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_6H_5 + 2H_2O$$
$$= C_6H_5.COOH + NH_2.NH_2 + C_6H_5.CHO.$$

Demnach wird die Hälfte des in 2 Mol. Hydrazid enthaltenen Säureradicals in den Aldehyd übergeführt, die andere Hälfte aber als Carbonsäure zurückgewonnen.

Chlorfreien Benzaldehyd für die Parfümerie stellt, nach Mittheilung von O. N. Witt[2]), die Soc. des usines du Rhône durch Oxydation von Toluol mittelst Mangansuperoxyd dar.

Den gleichfalls für Parfümeriezwecke wichtigen Phenylacetaldehyd erhielt H. Erdmann[3]) durch Erhitzen von Oxyphenylpropionsäure-β-lacton für sich oder in Gegenwart von Wasser:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH.OH \\ \qquad\;\; | \qquad | \\ \qquad\;\; O\text{—}CO \end{array} = C_6H_5.CH_2.CHO + CO_2.$$

Das Lacton selbst entsteht durch successive Einwirkung von unterbromiger Säure und Alkali auf Zimmtsäure.

Ueber substituirte Aldehyde ist Folgendes zu berichten.

Entgegen früheren Angaben haben Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[4]) festgestellt, dafs bei der unvollständigen Chlorirung von o-Nitrotoluol, neben unverändertem Nitrotoluol, nicht nur das gewünschte o-Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4.NO_2.CH_2Cl$, sondern unter anderen auch Chlortoluol und o-Chlorbenzylchlorid, $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, erhalten wird. Letzteres kann durch bekannte Operationen in o-Chlorbenzaldehyd, $C_6H_4Cl.CHO$, übergeführt werden[5]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2561 (1900). — [2]) Chem. Ind. 24, 270. — [3]) D. R.-P. 107228, 107229 v. 20. Nov. 1898. — [4]) D. R.-P. 110010, 115516 v. 26. Febr. 1898. — [5]) Vergl. Jahrb. 6, 408, 409, 440, 442 (1896); 7, 404, 427 (1897).

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) erhielten durch Einwirkung von Salpetrigsäureestern auf o- und p-Nitrotoluol in Gegenwart von Natriumalkoholat die Oxime des o- bezw. p-Nitrobenzaldehyds:

$$C_6H_4 . NO_2 . CH_3 + NO . OR + RONa = C_6H_4 . NO_2 . CH : N . ONa + 2ROH,$$

aus denen die Aldehyde selbst leicht abgespalten werden können. — Die Reaction läfst sich auch zur Gewinnung von Ketoximen bezw. Ketonen verwerthen, z. B.:

$$C_6H_4 . NO_2 . CH_2 . CH_3 + NO . OR + R . ONa = 2ROH + C_6H_4 . NO_2 . C(=N . ONa) . CH_3$$

o- und p-Amidobenzaldehyd erhielten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[2]) durch Einwirkung von Schwefelalkali auf o- bezw. p-Nitrobenzylalkohol unter gleichzeitiger Reduction der Nitro- und Oxydation der primären Alkoholgruppe:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2 . OH \\ \diagdown NO_2\end{matrix} + Na_2S = 2\,C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + Na_2SO_4.$$

Die S. 415 f. erwähnte p-Dinitrostilbendisulfosäure wird nach Levinstein Limited in Manchester[3]) durch Permanganat oder Hypochlorit in neutraler oder schwach alkalischer Lösung zu p-Nitro-o-sulfobenzaldehyd, $C_6H_3 . CHO^1 . SO_3H^2 . NO_2^4$, oxydirt, welcher zur Darstellung von alkaliechten Farbstoffen der Patentblaugruppe benutzt werden kann[4]).

Ebenso erhielt The Clayton Aniline Co. Lim. in Manchester[5]) p-Chlor-o-sulfobenzaldehyd durch Oxydation der p-Dichlorstilben-o-disulfosäure, welche ihrerseits aus der entsprechenden Diamidostilbendisulfosäure durch die Sandmeyer'sche Reaction — Diazotiren in salzsaurer Lösung und Einwirkung von Kupferpulver — bereitet wird:

$$\begin{matrix} CH . C_6H_3 . SO_3H . NH_2 \\ \| \\ CH . C_6H_3 . SO_3H . NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH . C_6H_3 . SO_3H . Cl \\ \| \\ CH . C_6H_3 . SO_3H . Cl \end{matrix}$$

$$\longrightarrow 2 \text{ Mol. } CHO^1 . C_6H_3 . SO_3H^2 . Cl^4.$$

Auch dieser Aldehyd wird zur Erzeugung von Farbstoffen der Patentblaugruppe benutzt.

Bei der Nitrirung von m-Toluylaldehyd wird ein Oel ge-

---

[1]) D. R.-P. 107095 v. 2. Sept. 1898; 109663 v. 16. Dec. 1898. — [2]) D. R.-P. 106509 v. 21. Dec. 1898; vergl. D. R.-P. 99542, Jahrb. 9, 380 (1899). — [3]) D. R.-P. 115410 v. 19. Sept. 1897. — [4]) Vergl. Jahrb. 6, 408, 409, 440, 442 (1896). — [5]) D. R.-P. 117540 v. 1. Febr. 1898.

wonnen, welches nach einem älteren Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) direct zur Indigodarstellung verwendet werden soll. Wie die Soc. Chim. des usines du Rhône anc. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon[2]) gefunden hat, enthält dieses Oel mindestens drei Nitrotoluylaldehyde, von denen nur die beiden o-Nitroaldehyde, $C_6H_3 . CH_3^1 . NO_2^2 . CHO^3$ und $C_6H_3 . CH_3^1 . CHO^3 . NO_2^4$, zur Indigobildung geeignet sind. Sie werden aus dem Rohöl durch fractionirte Vacuumdestillation gewonnen. Der eine liefert einen grünstichigen, der andere einen rothstichigen Indigo.

Die aus aromatischen Aminen und Alloxan entstehenden Additionsproducte gehen, wie C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim[3]) nun gefunden haben, durch Einwirkung von Alkalien in die entsprechenden Amidoaldehyde über. So entsteht aus Dimethylanilalloxan der p-Dimethylamidobenzaldehyd:

$$C_{12}H_{13}N_3O_4 + 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHO\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right. + 2NH_3 + 2CO_2 + CO.$$

Als Zwischenproducte treten dabei Säuren auf, welche um ein C- und ein N-Atom ärmer sind als die Additionsproducte. — In entsprechender Weise wird aus Anilalloxan p-Amidobenzaldehyd erhalten u. s. f.

Das im vorigen Jahre besprochene Verfahren zur Darstellung aromatischer p-Amidoaldehyde[4]) von J. R. Geigy u. Co. in Basel ist von den Patentinhabern auf die Darstellung von Oxyaldehyden ausgedehnt worden[5]). Auf ein- oder mehratomige, substituirte oder nichtsubstituirte Phenole läſst man Formaldehyd und eine entweder fertig gebildete oder nascirende, aromatische Hydroxylaminverbindung einwirken. So wurden dargestellt: p-Oxybenzaldehyd, Resorcylaldehyd, Protocatechualdehyd, Vanillin, α- und β-Naphtholaldehyd u. s. f.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Formaldehyd haben Mercklin und Lösekann vor längerer Zeit Chlormethylalkohol, $CH_2Cl . OH$, und Oxychlormethyläther, $CH_2Cl . O . CH_2OH$, erhalten[6]). Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.[7]) haben nun gefunden, daſs ersterer Körper sich mit aromatischen Oxyaldehyden in Gegenwart wasserentziehender Säuren zu eigenthümlichen Halogenmethylderivaten condensiren läſst:

$$C_6H_4 . OH . CHO + CH_2Cl . OH = C_6H_3 . OH . CHO . CH_2Cl + H_2O.$$

[1]) D. R.-P. 21 683 v. 2. Juli 1882. — [2]) D. R.-P. 113 604 v. 6. Dec. 1898. — [3]) D. R.-P. 108 026 v. 8. Juli 1898. — [4]) Jahrb. 9, 381 (1899). — [5]) D. R.-P. 105 798 v. 9. Dec. 1898. — [6]) Jahrb. 2, 146 (1892). — [7]) D. R.-P. 114 194 v. 15. Jan. 1899.

Der Chlormethylalkohol braucht für diesen Zweck nicht isolirt zu werden und statt des Formaldehyds kann man auch Methylal und andere Körper verwenden, welche leicht Formaldehyd abspalten.

Ueber Carbonsäuren der Benzolreihe ist Folgendes zu berichten.

Die Actiengesellschaft für Theer- und Erdölindustrie in Berlin [1]) verwerthet das in den Leicht- und Mittelölen des Steinkohlentheers enthaltene Benzonitril zur technischen Gewinnung von Benzoësäure.

Anthranilsäure kann nach L. Preuss und A. Binz [2]) durch Einwirkung von Alkali auf o-Nitrotoluol erhalten werden:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}$$

Auf dieselbe Reaction ist der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. [3]) ein Patent ertheilt worden. Das Kali mufs sehr concentrirt angewandt werden, da sonst — wie früher schon bekannt war — Azo- bezw. Azoxyverbindungen entstehen. Nöthigenfalls mufs man eine Nachbehandlung mit Reductionsmitteln folgen lassen.

E. Erdmann [4]) fand, dafs Anthranilsäure sich durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd glatt in Isatosäure überführen läfst:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}COONa\\NH_2\end{matrix} + COCl_2 = NaCl + HCl + C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CO\,.\,O\\ \quad\ \ |\\NH\,.\,CO\end{matrix}$$

Zu demselben Ziele gelangten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [5]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf „Carboxyäthylanthranilsäure“. Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Anthranilsäure:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix} + Cl\,.\,COOR = HCl + C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}COOH\\NH\,.\,COOR\end{matrix}$$

Ihr Uebergang in Isatosäure erfolgt im folgenden Sinne:

$$C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}COOH\\NH\,.\,COOR\end{matrix} - R\,.\,OH = C_6H_4\Big\langle\begin{matrix}CO\,.\,O\\ \quad\ \ |\\NH\,.\,CO\end{matrix}$$

Die Carboxyäthylanthranilsäure wird auch durch partielle Verseifung der neutralen Carboxyanthranilsäureester erhalten, welche

---

[1]) D. R.-P. 109122 v. 8. April 1899. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 385. — [3]) D. R.-P. 114839 v. 7. April 1899. — [4]) D. R.-P. 110577 v. 16. Juli 1899. — [5]) D. R.-P. 112976 v. 1. Juli 1899; 113762 v. 2. Juli 1899.

ihrerseits durch Einwirkung von Natrium- oder Kaliumalkylat in verdünnter alkoholischer Lösung auf am Stickstoff substituirte Halogenverbindungen des Phtalimids dargestellt werden können:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}NCl + \begin{matrix}NaOR \\ HOR\end{matrix} = NaCl + C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOR \\ \diagdown NH\,.\,COOR\end{matrix}$$

Die **Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.** in Elberfeld[1]) stellten durch Acetyliren der neutralen Phenylglycin-o-carbonsäureester die **Acetylphenylglycin-o-carbonsäuredialkylester:**

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup N(C_2H_3O)\,.\,CH_2\,.\,COOR \\ \diagdown COOR\end{matrix}$$

dar, welche in Folge ihrer durch Eintritt der Acetylgruppe hervorgerufenen aufsergewöhnlichen Reactionsfähigkeit als sehr werthvoll für die Indigosynthese bezeichnet werden.

Die **Bad. Anilin- u. Sodafabr.** in Ludwigshafen a. Rh. hat ihr im vorigen Jahre besprochenes D. R.-P. 105569[2]) zur Darstellung von Indoxylkörpern aus Anthranilsäure dahin ergänzt, dafs die Reaction bei der als Zwischenproduct auftretenden **Phenylglycin-o-carbonsäure**, $C_6H_4.COOH\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,COOH$, festgehalten wird[3]). Dies soll den Vortheil gewähren, dafs dadurch Nebenproducte entfernt werden, welche später den glatten Verlauf der Reaction hindern könnten; auch gestattet sie, die Ueberführung des Zwischenkörpers in Indigo- bezw. Leukokörper auch noch durch andere Mittel als Aetzkali zu bewirken, z. B. Essigsäureanhydrid (s. auch in dem Abschnitte „Indigo").

Wie die **Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning** in Höchst a. M.[4]) gefunden haben, reagiren die aus Anthranilsäureestern und Halogenaceton erhältlichen **Acetonylanthranilsäureester** mit Natriumäthylat oder metallischem Natrium analog wie die neutralen Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure[5]). Sie gehen dabei im Sinne der Gleichung:

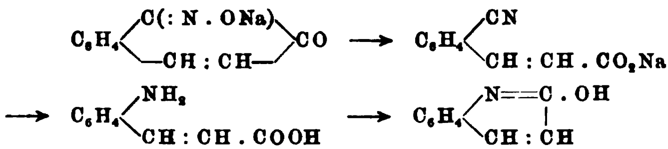
$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOR \\ \diagdown NH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3\end{matrix} + Na$$
$$= C_6H_4\begin{matrix}\diagup C(ONa) \diagdown \\ \diagdown\!-\!NH\!-\!\diagup\end{matrix}C\,.\,CO\,.\,CH_3 + C_2H_5\,.\,OH + H$$

in das **Indoxylmethylketon**, bezw. dessen Natriumverbindung, über. Letzteres giebt eine gelbe Alkalischmelze, deren wässerige Lösung an der Luft Indigo ausscheidet.

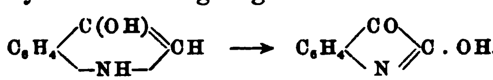
---

[1]) D. R.-P. 117059 v. 22. Juni 1899. — [2]) Jahrb. 9, 438 (1899). — [3]) D. R.-P. 109319 v. 16. Mai 1899; 111067 v. 1. Juni 1899. — [4]) D. R.-P. 111890 v. 29. Juni 1898. — [5]) D. R.-P. 105495; Jahrb. 9, 385 (1899).

Eine sehr merkwürdige Beobachtung machten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) am Nitroso-β-naphtol (β-Naphtochinonoxim), dessen Salze bei höherer Temperatur, unter Aufspaltung des die Oximidogruppe enthaltenden Benzolkerns[2]), in o-Cyanzimmtsäure übergehen; letztere wird durch Hypochlorit in o-Amidozimmtsäure übergeführt, aus welcher dann durch Wasserabspaltung Carbostyril erhalten werden kann:



Während es bisher nicht möglich war, vom Indoxyl direct zum Isatin zu gelangen, hat die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[3]) gefunden, dafs dies durch Anwendung verschiedener Oxydationsmittel gelingt:



Wegen der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. — Aufser dem Isatin selbst sind so eine ganze Anzahl analoger Isatine erhalten worden.

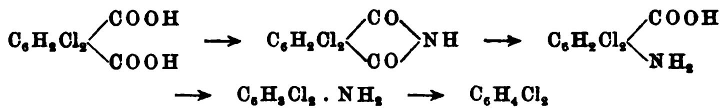
Aromatische Nitrocarbonsäuren lassen sich, wie J. Walter[4]) gefunden hat, durch Einwirkung von Alkalibisulfit zugleich amidiren und sulfiren unter Bildung von Amidocarbonsulfonsäuren. Es können eine oder mehrere Sulfogruppen eintreten. So wird aus m-Nitrobenzoësäure Amidosulfo- und Amidodisulfobenzoësäure, $C_6H_4 . SO_3H . NH_2 . COOH$ bezw. $C_6H_3(SO_3H)_2 . NH_2 . COOH$; aus α-Nitrophtalsäure α-Amidosulfophtalsäure, $C_6H_2 . SO_3H . NH_2(COOH)_2$ u. s. f. Die letztere Säure giebt Lösungen von gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz; sie läfst sich diazotiren und mit Azocomponenten zu beizenziehenden Farbstoffen kuppeln.

C. Graebe untersuchte, zum Theil in Gemeinschaft mit S. Gourevitz, die technische Dichlorphtalsäure[5]). Dieser zur Darstellung gewisser Eosine benutzten Verbindung wurde auf Grund früherer Untersuchungen bisher die Formel einer 3,4-Dichlorphtalsäure, $C_6H_2(Cl_2)^{3,4}(COOH)_2^{1,2}$, zugeschrieben. Neuere Beobachtungen erweckten aber Zweifel an der Richtigkeit dieser An-

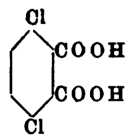
---

[1]) D. R.-P. 116128 v. 25. April 1899. — [2]) Vergl. Jahrb. 5, 419 (1895); 7, 406 (1897). — [3]) D. R.-P. 107719 v. 2. Aug. 1898. — [4]) D. R.-P. 109487 v. 25. Febr. 1899. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2019, 2023, 2026 (1900).

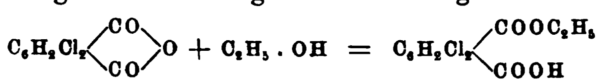
sicht und wurden Veranlassung zu einer erneuten Untersuchung. Dabei ergab sich nun zunächst, dafs die im Handel befindlichen Producte stets reichliche Mengen von Trichlorphtalsäure enthalten; die Reindarstellung der Dichlorphtalsäure gelang nur durch das Mittel des sauren Esters, $C_8H_2Cl_2 . COOH . COOC_2H_5$. — Die so gereinigte Dichlorphtalsäure konnte nun durch die im Folgenden angedeutete Reactionsreihe:



in p-Dichlorbenzol übergeführt werden; sie enthält die Chloratome, daher — entgegen der bisherigen Annahme — nicht in o-, sondern in p-Stellung, und ist selbst eine 3,6-Dichlorphtalsäure:

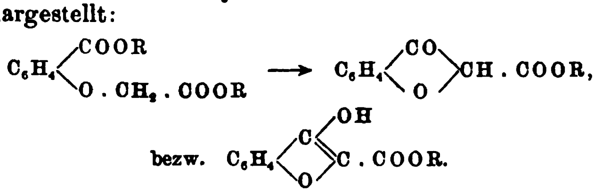


Eine solche Säure sollte, nach dem Estergesetze, durch Einwirkung von Alkohol und Salzsäure keinen Ester bilden. Dafs sie es doch thut, wird — wie schon früher das analoge Verhalten der Tetrahalogenphtalsäuren — durch die Annahme intermediärer Anhydridbildung und darauf folgender Umsetzung im Sinne:



erklärt. Der so gebildete saure Ester läfst sich dann, entsprechend der V. Meyer'schen Regel, nur schwierig und unvollständig durch directes Esterificiren in den neutralen Ester überführen.

Entsprechend der im vorigen Jahre besprochenen Ueberführung des Phenylglycin-o-carbonsäureesters in Indoxylcarbonsäureester [1]) haben die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [2]) aus dem Salicylessigester durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat den Ketocumaroncarbonsäureester dargestellt:



[1]) Jahrb. 9, 385 (1899). — [2]) D. R.-P. 105200 v. 24. Aug. 1898.

Ersetzt man den Salicylessigester durch 2-Naphtoxylessigsäure-3-carbonsäureester, so erhält man einen Naphtoketocumaronsäureester.

Auf dem Gebiete des Naphtalins ist zunächst eine Studie von H. Rey[1]) über die Zahl der möglichen Naphtalinderivate zu erwähnen. Auf Grund einer hier nicht wiederzugebenden Betrachtung kommt er zu dem Ergebnisse, dafs unter Berücksichtigung von nur acht „der für das Naphtalin am geeignetsten erscheinenden Substituenten“ sich nicht weniger als 10766600 Substitutionsproducte ergeben, von denen noch nicht $^1/_{100}$ Proc. bekannt ist. „Es ist daher wohl erlaubt, zu der in der neueren technischen Literatur hier und da auftretenden Behauptung, die Bearbeitung der Naphtalinderivate sei in den letzten Jahren eine derart intensive gewesen, dafs wesentliche Neuerungen nicht mehr zu erwarten seien, ein bescheidenes Fragezeichen zu setzen.“

Im Anschlufs hieran weist H. Kaufmann[2]) zunächst darauf hin, dafs ähnliche Berechnungen schon früher von Fulda angestellt und durch Noelting bekannt gemacht worden sind. Er selbst hat den Gegenstand allgemein mathematisch behandelt und eine Formel abgeleitet, mit deren Hülfe die Berechnung in jedem einzelnen Falle leicht ausgeführt werden kann. Die Ergebnisse dieser Berechnung stimmen mit denen von Rey überein.

P. Friedländer und C. v. Scherzer[3]) studirten die Bildung von 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin und fanden, dafs die bisher angewandten Verfahren[4]) sehr unbefriedigende Ergebnisse liefern. Dagegen erhält man die beiden Isomeren in theoretischer Menge, wenn man Mononitronaphtalin, in viel Schwefelsäure gelöst, mit der theoretischen Menge Salpetersäure behandelt. Die Trennung der 1,5- und 1,8-Verbindung kann mittelst Aceton, Pyridin oder Schwefelsäure bewirkt werden. Das Verhältnifs zwischen 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin ist circa 1 : 2. — Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure beobachteten sie dieselbe Umlagerung und die entsprechenden Nitronitrosonaphtole, welche schon vor einiger Zeit von der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. und von C. Graebe constatirt bezw. untersucht wurden[5]).

Die Darstellung von Amidonaphtalinen aus den entsprechenden Hydroxylderivaten, welche mittelst Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Calcium- oder Zinkchlorid unter Druck ausgeführt werden mufs und daher eine complicirtere Apparatur er-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1910 (1900). — [2]) Ibid. 33, 2131 (1900); vergl. auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 209. — [3]) Mittheil. d. Technol. Gew.-Mus. Wien 1900, S. 11. — [4]) Vergl. Ch. Gasser, Jahrb. 6, 410 (1896); ferner D. R.-P. 96227. — [5]) Jahrb. 7, 406 (1897); 9, 384 (1899).

fordert, gelingt nach einem Patente der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[1]) glatter und bei bedeutend niederer Temperatur durch Behandlung mit Sulfiten und Ammoniak, gleichzeitig oder nach einander. Die dabei intermediär entstehenden Phenolester der schwefligen Säure werden durch das Ammoniak sofort in die Amine umgewandelt. α- und β-Naphtol liefern so ohne Weiteres α- und β-Naphtylamin:

$$C_{10}H_7 . OH + (NH_4)_2SO_3 = C_{10}H_7 . O . SO_2 . NH_4 + NH_3 + H_2O,$$
$$C_{10}H_7 . O . SO_2 . NH_4 + 2NH_3 = C_{10}H_7 . NH_2 + (NH_4)_2SO_3.$$

Die Dioxynaphtaline werden bei gemäfsigter Einwirkung von Ammonsulfit in Amidonaphtole übergeführt, bei stärkerer Einwirkung in Naphtylendiamine:

$$C_{10}H_6(OH)_2 \longrightarrow C_{10}H_6 . OH . NH_2 \longrightarrow C_{10}H_6(NH_2)_2 \text{ u. s. f.}$$

Auch Naphtolsulfosäuren sowie die Phenole der Benzolreihe können derselben Behandlung unterworfen werden.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) haben gefunden, dafs in gewissen Derivaten des α-Naphtylamins mittelst wässeriger schwefliger Säure oder deren Salzen und darauf folgender Behandlung mit Alkalien die NH_2-Gruppe gegen OH ausgetauscht werden kann, z. B.:

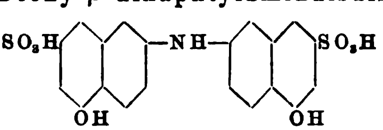
$$C_{10}H_6 . NH_2^1 . SO_3H^4 \longrightarrow C_{10}H_6 . OH^1 . SO_3H^4.$$

Befriedigende Resultate geben nur solche Derivate, welche in der 2- und 3-Stellung nicht substituirt sind. — Der Mechanismus dieser Umsetzung ist bisher nicht aufgeklärt.

Im Gegensatze hierzu ergaben nach einem Patente derselben Firma[3]) die Derivate des β-Naphtylamins durch Behandlung mit schwefliger Säure oder Bisulfit bei etwa 100°, unter Austritt von Ammoniak, die entsprechenden Dinaphtylaminderivate, z. B.:

$$2C_{10}H_6 . SO_3H . NH_2 = SO_3H . C_{10}H_6 . NH . C_{10}H_6 . SO_3H + NH_3.$$

Das Verfahren ist sehr allgemeiner Anwendung fähig und bequem wegen der niederen Reactionstemperatur. So konnte mittelst desselben auch die Dioxy-β-dinaphtylamindisulfosäure:



erhalten werden.

[1]) D. R.-P. 117471 v. 14. Nov. 1899. — [2]) D. R.-P. 109102 v. 8. April 1899. — [3]) D. R.-P. 114974 v. 27. Aug. 1899.

A. Gallineck[1]) untersuchte das vor zwei Jahren besprochene Amidomethylnaphtimidazol:

$$H_2N\,.\,C_{10}H_5{<}\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}{>}C\,.\,CH_3$$

— damals als Aethenyltriamidonaphtalin bezeichnet[2]) — sowie dessen Sulfosäure, und fand, dafs sie sich mit Tetrazoverbindungen zu schwarzen, bezw. tiefblauen Farbstoffen kuppeln lassen. Die aus der Base erhaltenen werden wegen ihrer Schwerlöslichkeit direct auf der Faser erzeugt. — Die entsprechende Oxysulfosäure liefert ebenfalls mit Tetrazokörpern blaue Farbstoffe; desgl. die Sulfosäure des Amidophenylnaphtimidazols.

Die von O. N. Witt und G. Schmitt vor längerer Zeit dargestellten sulfonirten Triazole[3]) können, entgegen den Angaben ihrer Entdecker, nach K. Oehler in Offenbach a. M.[4]) auch durch Oxydation sulfonirter Azofarbstoffe des β-Naphtylamins erhalten werden, z. B.:

$$SO_3Na\,.\,C_6H_4\,.\,N{=}N\,.\,C_{10}H_6\,.\,NH_2 + O$$
$$= SO_3Na\,.\,C_6H_4\,.\,N{<}\begin{smallmatrix}N\\|\\N\end{smallmatrix}{>}C_{10}H_6 + H_2O.$$

Sie sind farblos oder schwach gefärbt, sollen aber zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

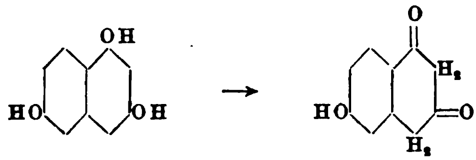
Ein 2,3,8-Trioxynaphtalin stellten L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[5]) dar, indem sie die Säure $C_{10}H_4.OH^2(SO_3H)_3^{3,6,8}$ durch Alkalischmelze in $C_{10}H_4(OH)_3^{2,3,8}SO_3H^6$ überführten und aus dieser durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren unter Druck (210 bis 220°) die Sulfogruppe abspalteten. Der Werth dieses Trioxynaphtalins beruht auf seiner Anwendbarkeit zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe (s. d.).

Mit dem vorigen isomerer ist das von Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[6]) dargestellte 1,3,6-Trioxynaphtalin, welches sie durch vorsichtiges Verschmelzen der Säure $C_{10}H_5(OH)_2^{1,6}SO_3H^3$ mit Alkali erhielten. Bei energischerer Einwirkung der Alkalischmelze wird dasselbe glatt in m-Kresol übergeführt[7]). — Das 1,3,6-Trioxynaphtalin existirt in zwei tautomeren Formen. Das zunächst erhaltene Product schmilzt bei etwa 50°, ist leicht löslich und bildet mit Diazoverbindungen ohne Weiteres Azofarbstoffe; beim Umkrystallisiren verwandelt es sich aber in einen Körper, welcher bei 250° noch nicht schmilzt, in Wasser bedeutend schwerer

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2315; D. R.-P. 112713 v. 26. April 1898. — [2]) Jahrb. 8, 420, 430 (1898). — [3]) Ibid. 4, 503 (1894). — [4]) D. R.-P. 107498 v. 13. Dec. 1898. — [5]) D. R.-P. 112098 v. 3. Dec. 1898. — [6]) D. R.-P. 112176 v. 27. Juli 1899. — [7]) Vergl. Jahrb. 5, 419 (1895); 7, 406 (1897).

löslich ist und mit Diazoverbindungen schwieriger kuppelt. Wahrscheinlich beruht diese Umwandlung auf einem Uebergange des Trioxykörpers in eine Diketoform:



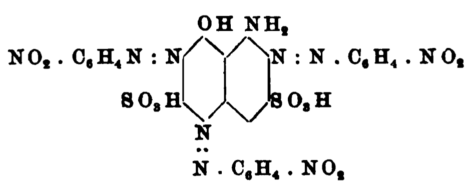
Einen neuen Weg zur Darstellung der als Azocomponente so wichtigen Amidonaphtoldisulfosäure H fanden die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) in der Einwirkung von Sulfiten auf 1,8-Dinitronaphtalin-3,6-disulfosäure:

$$C_{10}H_4(NO_2)_2^{1,8}(SO_3H)_2^{3,6} \longrightarrow C_{10}H_4 . NH_2^1 . OH^8(SO_3H)_2^{3,6}$$

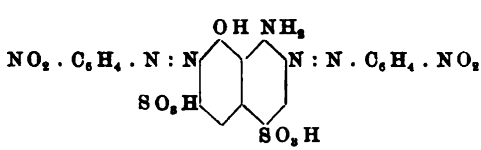
Wahrscheinlich entsteht dabei als Uebergangsproduct die Säure $C_{10}H_4(NH_2)_2^{1,8}(SO_3H)_2^{3,6}$.

Die mit der vorigen isomere K-Säure, $C_{10}H_4 . NH_2^1 . OH^8(SO_3H)_2^{4,6}$, ist von H. Erdmann[2]) als besonders empfindliches Reagens auf salpetrige Säure empfohlen worden.

A. Buntrock[3]) hat über die Kuppelungsfähigkeit der beiden zuletzt genannten Säuren interessante Angaben gemacht. Zum Studium derselben fand er die Diazoverbindung des p-Nitranilins besonders geeignet. Während nun die H-Säure von dieser in saurer Lösung 1 Mol. und in alkalischer 2 Mol., im Ganzen also 3 Mol. aufnehmen kann, kuppelt die K-Säure nur in saurer und alkalischer Lösung mit je 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol. Folgendes sind die entstehenden Combinationen:



H-Säure



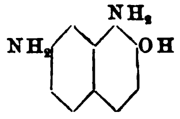
K-Säure.

---

1) D. R.-P. 113944 v. 24. März 1899. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 210. — 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 245.

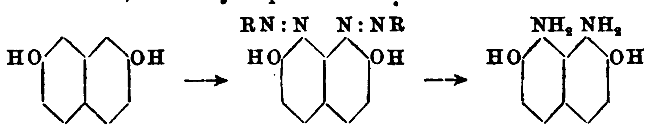
Die Ursache dieser Abweichung liegt offenbar in einer sterischen Hinderung durch die in 4 befindliche Sulfogruppe der K-Säure[1]).

Durch Vereinigung des 2,7-Amidonaphtols mit Diazokörpern in alkalischer Lösung, wobei die Azogruppe zum OH in o-Stellung tritt, und reducirende Spaltung des erhaltenen Farbstoffes stellten L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. das 1,7-Diamido-2-oxy-naphtalin dar:



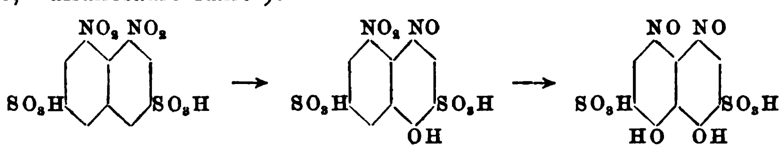
Die Salze dieser Base färben Wolle bei gleichzeitigem oder nachträglichem Zusatz von Bichromaten intensiv braun. Vermuthlich entsteht hierbei ein Derivat des Imidooxynaphtalins[2]).

Vom 2,7-Dioxynaphtalin gelangten L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[3]) durch Combination mit Naphtionsäure u. dergl. und reducirende Spaltung der so erhaltenen Disazokörper zum 1,8-Diamido-2,7-dioxynaphtalin:



Es löst sich in Alkali mit tiefblauer Farbe. Chromirte Wolle färbt es intensiv und echt schwarz.

Nach Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[4]) erleidet die 1,8-Dinitronaphtalin-3,6-disulfosäure bei der Behandlung mit Alkali eine Umlagerung, welche je nach den Bedingungen zu der 1-Nitroso-4-Naphtol-8-nitro-3,6-disulfosäure oder zur 1,8-Dinitrosodioxy-3,6-disulfosäure führt[5]):



Hydroxylhaltige Harnstoffe und Thioharnstoffe der Naphtalinreihe erhielten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[6]) durch Einwirkung von Phosgen bezw. Thiophosgen auf Amidonaphtole, deren OH- und NH_2-Gruppen sich

---

[1]) Vergl. Jahrb. 7, 418 (1897); 8, 428 (1898). — [2]) Ibid. 2, 466 f. (1892). — [3]) D. R.-P. 108166 v. 18. April 1899. — [4]) D. R.-P. 113063 v. 28. Juli 1899. — [5]) Vergl. Jahrb. 5, 419 (1895); 9, 384 (1899). — [6]) D. R.-P. 116200 v. 11. Nov. 1899; 116201 v. 6. Dec. 1899.

weder in o- noch in p-Stellung zu einander befinden, sowie auf deren Substitutionsproducte, z. B.:

$$CO\begin{cases} NH^2 . C_{10}H_5 . OH^5 . SO_3H^7 \\ NH^2 . C_{10}H_5 . OH^5 . SO_3H^7 \end{cases} \qquad CS\begin{cases} NH^2 . C_{10}H_5 . OH^5 . SO_3H^7 \\ NH^2 . C_{10}H_5 . OH^5 . SO_3H^7 \end{cases}$$

Bemerkenswerth ist, dafs nur die NH_2-Gruppe in Reaction tritt, nicht aber die OH-Gruppe. — Die so gebildeten Verbindungen lassen sich mit 1 oder 2 Mol. Diazoverbindung zu Azofarbstoffen vereinigen.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) haben das bei der Darstellung des Naphtazarins entstehende Zwischenproduct[2]) zunächst in Form einer Zinkverbindung, aus dieser aber dann im freien Zustande isolirt. Es soll zur Darstellung von Farbstoffen benutzt werden. So geht es durch Schmelzen mit Schwefelalkali in einen violetten, durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure in einen blauen Farbstoff über.

Anthrachinon, Phenanthrenchinon und deren Derivate treten, wie Chr. Deichler[3]) gefunden hat, in eisessigsaurer Lösung bei Gegenwart bedeutender Mengen von Condensationsmitteln mit Phenolen in Reaction. Die in hellgelben Krystallen erhaltenen Verbindungen sind nach der Analyse directe Additionsproducte, wonach die Vereinigung ohne Wasseraustritt erfolgt[4]).

Die Farbstoffe.

Allgemeines.

Literatur. Die Anilinfarben und ihre Fabrikation von K. Heumann, nach des Verfassers Tode fortgesetzt und herausgegeben von P. Friedländer, III. Theil, zweite Hälfte [Braunschweig 1900[5])]. Das Inhaltsverzeichnifs dieses starken Bandes lautet lakonisch: „Deutsche Reichspatente, welche die Darstellung von Azofarbstoffen und von dazu dienenden Ausgangsproducten behandeln, chronologisch geordnet von Nr. 74059 bis 112280, S. 800 bis 1758.“ — Damit ist der Inhalt charakterisirt, und es sei nur der Ankündigung noch die Mittheilung entnommen, dafs diesem dritten Theile noch ein vierter und letzter folgen soll, welcher die allgemeinen Darstellungsmethoden der Azofarbstoffe und ihre specielle Beschreibung enthalten wird. Dieser wird dann

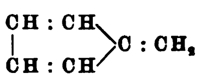
---

[1]) D. R.-P. 111683 v. 9. Juli 1899. — [2]) Vergl. Jahrb. 9, 425 (1899). — [3]) D. R.-P. 109344 v. 25. Dec. 1898. — [4]) Vergl. auch unter Farbstoffe unbekannter Constitution; ferner Jahrb. 8, 420 (1898). — [5]) Vergl. Jahrb. 8, 422 (1898); 9, 385 (1899).

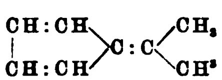
jedenfalls auch ein allgemeines Sachregister bringen und dadurch den Mangel eines solchen in diesem dritten Bande wieder ausgleichen. — G. F. Jaubert verfafste eine Monographie: „La garance et l'indigo", welche in Paris erschienen ist. — Zwei andere Werke, welche die Jahreszahl 1900 tragen, nämlich H. Rupe's Chemie der natürlichen Farbstoffe, und J. Formánek's spectralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe wurden schon im vorigen Jahre besprochen [1]).

Von Interesse für die allgemeine Theorie der Färbung organischer Verbindungen ist eine Notiz von W. Marckwald über die Farbe der Pikrinsäure und ihrer Lösungen [2]). Nach seinen Beobachtungen ist vollkommen trockene Pikrinsäure farblos, und die gelbe Farbe ist nur in Lösung bezw. im feuchten Zustande vorhanden; auch die geschmolzene Säure ist intensiv gefärbt, während die Lösung in Ligroin farblos ist. Verfasser erklärt diese Erscheinungen durch die Annahme, dafs die Pikrinsäure an sich farblos oder nahezu farblos ist, dafs aber die Ionen $C_6H_2(NO_2)_3O$ gelb gefärbt sind.

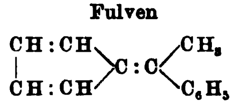
Die früher bestrittene, aber schon seit längerer Zeit sicher erwiesene Existenz gefärbter Kohlenwasserstoffe [3]) hat durch eine Arbeit von Joh. Thiele [4]) erneute Bestätigung gefunden. Er erhielt durch Condensation von Cyklopentadiën mit Aldehyden und Ketonen intensiv orange bis blutroth gefärbte Kohlenwasserstoffe, welche sich als Substitutionsproducte eines Isomeren des Benzols auffassen lassen; wegen der leuchtenden Farbe seiner Derivate wurde dieses mit dem Namen Fulven belegt:



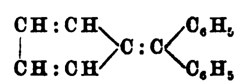
Fulven



Dimethylfulven

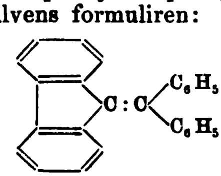


Methylphenylfulven



Diphenylfulven.

Das früher besprochene Biphenylendiphenyläthan läfst sich als ein Derivat des Diphenylfulvens formuliren:

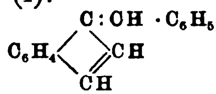
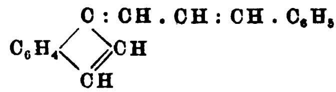


---

[1]) Jahrb. 9, 386 (1899). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1128 (1900). — [3]) Vergl. Jahrb. 2, 430 (1892); 3, 434 (1893); 6, 418 (1896). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 666 (1900).

Da aber letzteres, im Gegensatze zu dem rothen Diphenylfulven, in fester Form farblos und nur in Lösung gelb ist, so folgert Verfasser, dafs der chromophore Charakter des Fulvenringes durch Anlagerung von Benzolringen merklich verringert wird.

Auch das von J. Thiele[1]) dargestellte Benzylideninden (I):

I.  II. 

gehört zu den gefärbten Kohlenwasserstoffen: „Es bildet prächtig gelbe Krystalle, die in ihrer Färbung zwischen dem rothen vermuthlichen Phenylfulven und dem im festen Zustande farblosen Benzalfluoren in der Mitte stehen.“ — Das Cynnamylideninden (II) bildet „leuchtend gelbrothe Nadeln“.

In dieses Capitel gehört auch das Carotin, der Farbstoff der Mohrrübe und anderer Pflanzen, ein Kohlenwasserstoff, $C_{26}H_{38}$; nach A. Hilger[2]) steht ihm der Farbstoff des Safrans nahe, welcher aber, neben einem Phytosterinester der Stearin- und Palmitinsäure, einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n+2} enthält.

Die im vorigen Jahre bereits erwähnte Untersuchung von R. Meyer und J. Szanecki[3]) über gefärbte Thioderivate des Xanthons, des Diphenylphtalids und des Fluorans ist inzwischen ausführlich publicirt worden[4]). Die starke Färbung dieser Körper gegenüber der Farblosigkeit der entsprechenden Sauerstoffverbindungen erinnert an den Farbenwechsel beim Uebergange von Antimonoxyd in Antimonsulfid und dergleichen.

Ueber neue Chromophore ist Folgendes zu berichten.

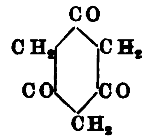
Die Bildung gefärbter Verbindungen durch Condensation aromatischer Nitrosokörper mit Methylenderivaten, über welche schon im vorigen Jahre berichtet wurde[5]), ist inzwischen von Fr. Sachs[6]) weiter studirt worden. Mittelst Malonitril und Cyanacetamid erhielt er Körper der allgemeinen Formel:

$$R_2N\,.\,C_6H_4\,.\,N : C\Big\langle{}^{CN}_{CN} \quad \text{bezw.} \quad R_2N\,.\,C_6H_4\,.\,N : C\Big\langle{}^{CN}_{CO\,.\,NH_2}$$

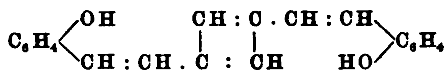
Es sind gleichfalls intensiv und zwar roth gefärbte krystallinische Substanzen mit bräunlichem oder blauem Flächenschimmer. Vergl. auch unter Di- und Triphenylmethanfarbstoffen. — Die Reaction ist einer sehr weitgehenden Anwendung fähig. So können auch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3395 (1900). — [2]) Verhandlungen d. Ges. deutscher Naturf. u. Aerzte 1899, II, 2, 669. — [3]) Jahrb. 9, 387 f. (1899). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2570, 2577 (1900). — [5]) Jahrb 9, 386 f. (1899). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 959 (1900); D. R.-P. 109 486 v. 12. Febr. 1899; 116 089 v. 13. April 1899.

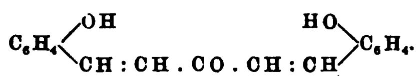
Phloroglucin und andere mehrwerthige Phenole, wie Resorcin, 1,5- und 2,7-Dioxynaphtalin, an Stelle der Methylenverbindungen verwendet werden; nach Ansicht des Verfassers reagiren sie dabei in der Ketoform:



Durch Condensation von Salicylaldehyd mit Aceton und dessen Derivaten stellte R. Fabinyi[1]) zwei verschiedene Classen von Farbstoffen dar. Wird die Condensation in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure ausgeführt, so liefert Aceton einen Körper, welchem die Formel:



ertheilt wird. Der Farbstoff selbst ist eine Disulfosäure dieser Verbindung und hat den Namen Ceracidindisulfosäure erhalten. Er färbt Seide substantiv rothviolett. — In alkalischer Lösung condensiren sich 2 Mol. Salicylaldehyd und 1 Mol. Aceton zu dem schon von F. Tiemann[2]) dargestellten Di-o-oxydibenzalaceton:



Das Natriumsalz dieses Körpers färbt Seide gelb; wird der so gefärbte Stoff durch sehr verdünnte Schwefelsäure gezogen und gewaschen, so verwandelt sich die gelbe Farbe bei der Belichtung in Hellroth.

Das von G Heller[3]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Diphenylcarbazid, $CO[NH . NH . C_6H_5]_2$ erhaltene Diphenylcarbazon:

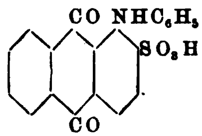
$$CO\Big\langle\begin{matrix} NH . NH . C_6H_5 \\ N{=}N . C_6H_5 \end{matrix}$$

ist nach P. Cazeneuve und P. Sisley[4]) ein Farbstoff, welcher Seide und Wolle in neutralem oder schwach essigsaurem Bade violett färbt; die Färbungen haben indessen nur theoretisches Interesse.

---

[1]) D. R.-P. 110520, 110521 v. 19. April 1898. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1968 (1885). — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 263, 274 (1891). — [4]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23, 769.

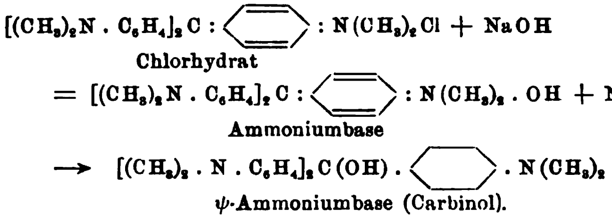
Die Mononitroanthrachinonmonosulfosäuren (α und β) reagiren nach einem Patente der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[1]) mit aromatischen Aminen unter Bildung von Farbstoffsulfosäuren. Wahrscheinlich wird hierbei die Nitrogruppe durch den Aminrest ersetzt, wonach die neuen Farbstoffe als Monoarylmonoamidoanthrachinonmonosulfosäuren aufzufassen wären. Dem aus Anilin und der α-Säure[2]) entstehenden Farbstoff käme die Formel:



zu. Die Producte färben chromgebeizte wie ungebeizte Wolle in rothen, violetten und braunen Tönen.

Eine neue, von M. Prud'homme[3]) aufgefundene Methode der Methylirung besteht in der Einwirkung von Formaldehyd in Gegenwart einer hydrirenden Mischung, z. B. Zinkstaub und Salzsäure. Es gelang so, Fuchsin, das einfachste Rhodamin, Thionin und Safranin zu methyliren.

Die schon im vorjährigen Berichte[4]) erwähnte Untersuchung über die Umwandlung von Farbbasen in ψ-Ammoniumhydrate hat A. Hantzsch inzwischen gemeinsam mit G. Ostwald ausführlich publicirt[5]). Am schärfsten liefsen sich diese Erscheinungen an der Base des Krystallviolett (Hexamethyl-p-Rosanilin) beobachten. Mischungen äquivalenter Lösungen von Chlorhydrat und Aetznatron bleiben bei starker Verdünnung anfangs fast klar, scheiden aber in stetig zunehmender Menge das gebildete Carbinol, die ψ-Ammoniumbase, ab. Der Vorgang entspricht dem Schema:

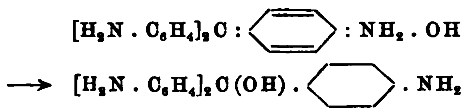


Er beruht also auf einer Wanderung des OH vom Stickstoff an den Kohlenstoff. — Die wahre Ammoniumbase ist in verdünnter

---

[1]) D. R.-P. 113011 v. 17. Octbr. 1899. — [2]) Vergl. Beilstein, Organ. Chem. 3, 417. — [3]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23, 69. — [4]) Jahrb. 9, 386 (1899). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 278 (1900); vergl. auch unter Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Lösung völlig dissociirt und besitzt daher eine starke elektrolytische Leitfähigkeit, während das Carbinol nicht leitet; in Folge dessen verringert sich während der Umwandlung die Leitfähigkeit continuirlich und sinkt, falls nicht Nebenreactionen störend auftreten, schliefslich „bis auf den Kochsalzwerth“. Daraus ergab sich die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf der Umlagerung durch Leitfähigkeitsbestimmungen messend zu verfolgen. Die Farbbasen der Di- und Triphenylmethanreihe sowie die Rosindone, Rosinduline und das Flavindulin zeigten hierbei im Allgemeinen ein analoges Verhalten wie die Base des Krystallvioletts; nur vollzieht sich bei allen anderen die Umwandlung so rasch, dafs die echte Base schon in der bis zur ersten Messung verstrichenen Zeit zum Theil oder fast vollständig in die ψ-Base umgewandelt ist. — Im Gegensatze zu den eben genannten sind die Basen der Azin- und Thiazinreihe — Safranin, Methylenblau — nicht umwandlungsfähig, weil bei ihnen die hierzu erforderliche Wanderung des OH durch die Constitution ausgeschlossen ist. — Die Base des Rosanilins erwies sich bei diesen Messungen nahezu als ebenso stark wie die Krystallviolettbase, nur geht bei ihr die Umlagerung:



schneller vor sich.

Diese Ergebnisse erklären manche längst bekannte Thatsache; so die Stärke der freien Safranin- und Methylenblaubase im Vergleiche mit anderen Farbbasen; ferner die Beobachtungen über verschiedene Basen ein und desselben Farbstoffes der Rosanilingruppe [1]). — Die vielfach discutirte Frage nach der Natur des Auramins [2]) wird als im Sinne des folgenden Schemas entschieden betrachtet:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2N\,.\,C_6H_4 \\ Cl(CH_3)_2N:C_6H_4\end{array}\!\!>C\,.\,NH_2 \longrightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2\,.\,C_6H_4 \\ HO(CH_3)_2:C_6H_4\end{array}\!\!>C\,.\,NH_2$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2N\,.\,C_6H_4 \\ (CH_3)_2N\,.\,C_6H_4\end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l}NH_2 \\ OH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4 \\ (CH_3)_2\,.\,N\,.\,C_6H_4\end{array}\!\!>C:NH.$$

Ebenso erblicken die Verfasser in ihren Messungen an der Rosanilinbase eine neue Widerlegung der Rosenstiehl'schen Esterformel für das Fuchsin [3]). — Näher auf die Einzelheiten einzugehen, verbietet der zur Verfügung stehende Raum. Es sei nur noch kurz

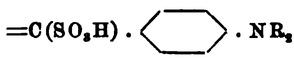
[1]) Jahrb. 6, 440 (1896). — [2]) Vergl. unter Di- und Triphenylmethanfarbstoffe. — [3]) Jahrb. 3, 457 (1893); 5, 452 ff. (1895); 6, 439 (1896); 7, 428 (1897).

erwähnt, dafs auch die Cyanide der Farbbasen zuerst als lösliche, völlig dissociirte und etwas hydrolysirte Ammoniumcyanide entstehen, welche sich langsam in die indifferenten, nicht leitenden und in Wasser nicht löslichen Verbindungen verwandeln:



farbig, dissociirt — farblos, undissociirt.

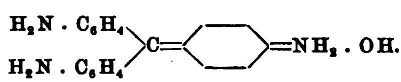
Endlich wurden aus einigen Farbstoffen die farblosen Schwefeldioxydadditionsproducte hergestellt, welchen die allgemeine Formel:



ertheilt wird.

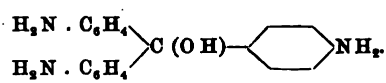
In einer folgenden Abhandlung bespricht A. Hantzsch die von Homolka[1]) beobachteten farbigen, in Aether löslichen Basen, welche zunächst auf Zusatz von Alkali aus Fuchsin- und Neufuchsinlösungen ausgeschieden werden[2]). Wahrscheinlich sind es die Anhydride der echten Farbbasen, wonach aus Rosanilinfarbstoffen die drei folgenden Basen abgeschieden werden können:

1. Echte Farbammoniumbasen:



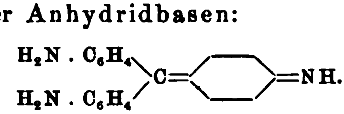
Farbig, ätherunlöslich; nur in wässeriger Lösung existirend, vom Dissociationsgrade der Alkalien und des Tetramethylammoniumhydrats, also sehr starke, im Wesentlichen einsäurige Basen.

2. ψ-Ammoniumbasen; die längst bekannten Carbinole:



Farblos und ätherlöslich; anilinähnliche, schwache, dreisäurige Basen; Salze ebenfalls farblos, aber langsam in die Farbsalze übergehend; Carbonate nicht existenzfähig.

3. Imid- oder Anhydridbasen:

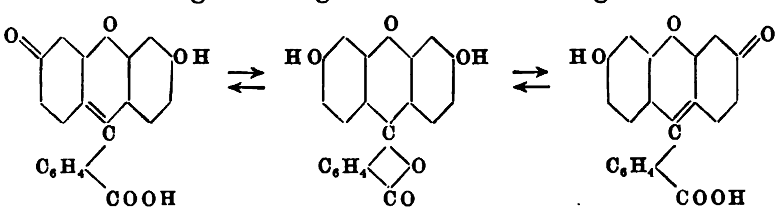


Farbig und ätherlöslich; mit Säuren, auch mit Kohlensäure sofort die Farbstoffsalze regenerirend. — Vergl. G. v. Georgievics[3]),

[1]) R. Nietzki's Chemie d. organ. Farbstoffe, 3. Aufl., S. 119. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 757 (1900). — [3]) Monatsh. f. Chem. 21, 407.

H. Weil[1]), P. Sisley[2]); ferner Jahrb. 5, 454 (1895); 6, 440 (1896). — Ueber saure Salze der Rosanilinbasen siehe unter Triphenylmethanfarbstoffe.

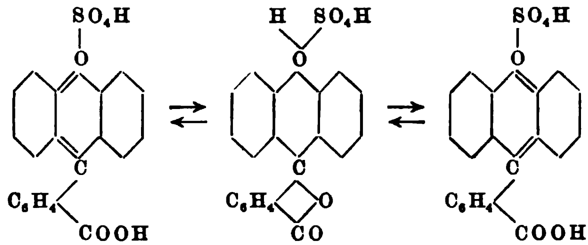
Anknüpfend an die Untersuchungen R. Meyer's[3]) über Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution organischer Verbindungen hat J. T. Hewitt[4]) die Ansicht ausgesprochen und eingehend zu begründen gesucht, dafs die Fluorescenz durch Tautomerie bedingt sei. Die Fluorescenz komme dadurch zu Stande, dafs der tautomere Körper in der einen Form Lichtenergie von bestimmter Wellenlänge aufnimmt, und sie in der anderen Form mit veränderter Wellenlänge wieder abgiebt. Aber nicht jede Art der Tautomerie soll diese Erscheinung hervorbringen können; vielmehr wird das Fluorescenzvermögen nur solchen Körpern zugeschrieben, welche eine „symmetrische Tautomerie" besitzen. Ein classisches Beispiel hierfür ist das Fluoresceïn, von dem Verfasser annimmt, dafs in alkalischer Lösung die sein Molekül zusammensetzenden Atome, ähnlich einem Pendel, zwischen den folgenden Lagen hin- und herschwingen:



Durch diese Anschauung findet z. B. die Thatsache eine ziemlich plausible Erklärung, dafs von analogen Verbindungen im Allgemeinen nur die symmetrisch constituirten fluoresciren, die unsymmetrischen aber nicht oder viel schwächer, z. B. Safranin fluorescirt, Aposafranin nicht. Die starke Fluorescenz der gleichfalls unsymmetrischen Rosinduline bleibt dagegen räthselhaft. — Den fundamentalen Unterschied zwischen Fluoresceïn und Phenolphtaleïn erörtert der Verfasser überhaupt nicht. — Um die Fluorescenz zu erklären, welche indifferente Körper, wie Xanthon und Fluoran, in concentrirter schwefelsaurer (nicht in alkoholischer) Lösung zeigen, wird die schon von anderer Seite gemachte Annahme der Existenz vierwerthigen Sauerstoffes[5]) herangezogen. Derselbe soll zur Bildung labiler Additionsproducte Veranlassung geben, welche wieder symmetrisch tautomerer Schwingungen fähig wären:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3141 (1900). — [2]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23, 865. — [3]) Jahrb. 7, 13, 409 (1897). — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 1. — [5]) Jahrb. 9, 136, 410 (1899).



Diese Betrachtung erscheint doch, ebenso wie manches Andere, recht problematisch. Indessen geben die Erörterungen des Verfassers eine originelle und interessante Beleuchtung der Frage. — In einer zweiten Abhandlung [1]), auf welche noch in dem Abschnitte Triphenylmethanfarbstoffe zurückzukommen ist, wird die von R. Meyer hervorgehobene Nichtfluorescenz der Nitrofluoresceïne dadurch erklärt, dafs diese in alkalischer Lösung eine Umlagerung in die chinoïde Form erfahren.

H. Kauffmann hat vor einiger Zeit die Beobachtung gemacht, dafs die Dämpfe vieler organischer Verbindungen, in erster Linie von Benzolderivaten, unter dem Einflusse von Teslaströmen ins Leuchten gerathen. Das nähere Studium dieser Erscheinung [2]) ergab, dafs dieselbe mit der Neigung der betreffenden Verbindungen zusammenhängt, in den chinoïden Zustand überzugehen. Dadurch ist eine Beziehung zur Färbung der organischen Verbindungen gegeben. Die Chinone selbst leuchten nicht, und so ergab sich dann auch ganz allgemein, dafs gefärbte, also chinoïde Verbindungen nicht leuchten, während die farblosen Leukokörper lebhaftes Leuchtvermögen aufweisen. So gehört das Leukomalachitgrün zu den am kräftigsten leuchtenden Stoffen. — Von erheblichem Einflusse sind ferner substituirende Gruppen. Hydroxyl, Amid, sowie die Alkyle steigern die Erscheinung, die Acetyl-, Nitro-, Carboxylgruppe, sowie die Halogene schwächen bezw. heben sie auf. Verfasser gelangt daher zu den Sätzen: „Auxochrome erhöhen das Leuchtvermögen, Chromophore erniedrigen es. Auxochrome rufen das Leuchten hervor, Chromophore nicht.“ — Die weiteren Ausführungen des Verfassers können hier nicht wiedergegeben werden; insbesondere mufs auch hinsichtlich seiner Bezugnahme auf die Untersuchungen F. Kehrmann's über die Stellung der chinoïden Bindungen in den Phenazoniumkörpern [3]) auf das Original verwiesen werden.

Fr. Pröscher [4]) hat gefunden, dafs zahlreiche Farbstoffe der

---

[1]) Chem. Soc. Transact. **77**, 1324 (1900). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1725 (1900). — [3]) Jahrb. **8**, 451 ff. (1898); **9**, 414 ff. (1899). — [4]) Chem.-Ztg. **24**, 262.

verschiedensten Gruppen durch Ammoniumpersulfat vollständig oder bis auf Spuren ausgefällt werden. Ein abweichendes Verhalten wird für Methylgrün angegeben, welches sofort oxydirt wird.

A. Seyewetz[1]) hat die Salzbildung zwischen sauren und basischen Farbstoffen untersucht und an zahlreichen Fällen constatirt, dafs dieselbe nach stöchiometrischen Verhältnissen, entsprechend den vorhandenen sauren und basischen Atomgruppen, vor sich geht.

Durch Einwirkung von Formaldehyd und Bisulfit auf basische Farbstoffe mit primärer Amidogruppe erhielt M. Prud'homme[2]) Säurefarbstoffe, welche sich von den Ausgangskörpern durch veränderte Färbungen unterscheiden. So entsteht aus Fuchsin ein sehr leicht lösliches Product, welches tannirte Baumwolle nicht mehr färbt, Wolle in neutralem Bade schlecht, in saurem aber sehr gut violett färbt u. s. f.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[3]) haben gefunden, dafs aromatische Basen, welche eine oder mehrere Gruppen $-NH.CH_2-$ oder $-NR.CH_2-$ enthalten — z. B. o- und p-Amidobenzylanilin, $H_2N.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5$ —, mit Farbstoffen, welche primäre oder secundäre Amid- oder auch Hydroxylgruppen enthalten, eigenthümliche neue Producte bilden. Diese unterscheiden sich von den Ausgangskörpern zum Theil in der Farbe, allgemein aber in der Löslichkeit. Die neuen Producte sind schwerer löslich und geben daher echtere Färbungen. Ihre Bildung wird deshalb auf der Faser zur nachträglichen Erhöhung der Echtheit herbeigeführt. Vergl. „Solidogen A“ in dem Capitel „Chemische Technologie der Spinnfasern“ dieses und des vorigen Jahrganges.

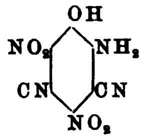
Nach Mittheilung von G. S. Fraps[4]) hat eine grofse Anzahl von Blumenfarbstoffen den Charakter von Indicatoren.

Nitro-, Nitroso- und Azoxyfarbstoffe.

Die durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entstehende i-Purpursäure, deren Constitution bisher unbekannt war, ist von R. Nietzki und W. Petri[5]) einer erneuten Untersuchung unterworfen worden, nach deren Ergebnifs sie als Dicyanpikraminsäure:

---

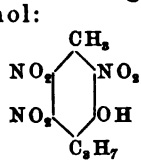
[1]) Compt. rend. 130, 842, 1770; 131, 472; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23, 618, 771. — [2]) D. R.-P. 105862 v. 7. August 1897. — [3]) Franz. Pat. 296975 v. 7. Febr. 1900. — [4]) Amer. Chem. Journ. 24, 271. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1788 (1900).



zu betrachten ist.

Dem Einwirkungsproducte von Cyankalium auf 2,4-Dinitrophenol, der m-Purpursäure, kommt nach W. Borsche[1]) die Formel $C_7H_2N_3O_4K + 2H_2O$ oder $C_7H_4N_3O_4K + 2H_2O$ zu, wonach die zu Grunde liegende Säure entweder als Nitril einer Nitrosonitrooxybenzoësäure, $NO.NO_2.HO.C_6H_2.CN$, oder als ein Cyannitrooxy-β-phenylhydroxylamin, $NO_2.HO.(NH.OH)C_6H_2.CN$, aufzufassen wäre.

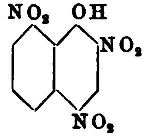
G. Maldotti[2]) erhielt durch energische Nitrirung von Dinitrothymol das Trinitrothymol:



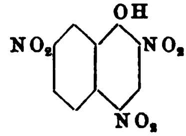
Es ist ein kräftiger Farbstoff von bitterem Geschmack und stark reizender Wirkung auf die Schleimhäute.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α- und β-Naphtol erhielt J. Schmidt[3]) Dinitro-α-Naphtol (Martiusgelb) und Dinitro-β-naphtol.

Wie vor zwei Jahren berichtet[4]), entsteht bei der weiteren Nitrirung des Martiusgelb, neben der längst bekannten Naphtopikrinsäure, ein isomeres Trinitro-α-naphtol, welchem damals die Formel $C_{10}H_4.OH^1(NO_2)_3^{2,4,6}$ zugeschrieben wurde. F. Kehrmann und G. Steiner[5]) haben nun aber gefunden, daſs diese Formel durch $C_{10}H_4.OH^1(NO_2)_3^{2,4,7}$ zu ersetzen ist, indem sie dasselbe in ein Aminooxynaphtochinon überführten, für welches die Constitution $C_{10}H_4.O_2^{1,4}.OH^2.NH_2^7$ nachgewiesen werden konnte. Den beiden Isomeren kommen demnach die folgenden Formelbilder zu:



Naphtopikrinsäure
Schmelzp. 190° [6])



i-Naphtopikrinsäure
Schmelzp. 145°.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2718 (1900). — [2]) Gazz. chim. ital. 30, II, 365. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3244 (1900). — [4]) Jahrb. 8, 425 (1898). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3285 (1900). — [6]) Angabe der Verfasser gegenüber der bisherigen Angabe 177°.

Die Trennung der Isomeren gelingt leicht auf Grund der sehr abweichenden Löslichkeit ihrer Kalium- und Natriumsalze.

Die nach dem D. R.-P. 101760 [1]) durch Condensation von Dinitrobenzyldisulfosäure mit Anilin, seinen Homologen, Nitro- oder Sulfoderivaten entstehenden Stilbenfarbstoffe gehen nach einem neueren Patente von J. R. Geigy u. Co. in Basel [2]) durch alkalische Oxydation in neue Farbstoffe über, welche sich gegenüber den Ausgangskörpern durch grünlichere und reinere gelbe Färbungen auszeichnen.

Umgekehrt erhielt die Clayton Aniline Co. Lim. in Clayton bei Manchester [3]) aus den Farbstoffen des D. R.-P. 101760 und ähnlichen Producten durch alkalische Reduction neue Farbstoffe, welche sich von den ursprünglichen durch röthere Färbung und blauere Schwefelsäurereaction unterscheiden.

Azofarbstoffe.

Die im Jahre 1899 nach längerer Pause wieder aufgenommene Discussion über die Natur der Oxyazokörper [4]) wurde im Berichtsjahre lebhaft fortgesetzt.

K. Auwers hatte diese Frage schon früher [5]) durch kryoskopische Untersuchungen zu lösen versucht. Gegenüber den neuerdings von Hantzsch entwickelten Ansichten hat er diese Versuche wieder aufgenommen, und gelangt auf Grund eines erweiterten und sehr umfassenden Beobachtungsmateriales zu einer Bestätigung seiner früheren Auffassung, wonach die o-Oxyazokörper Hydrazone (I), die p-Oxyazokörper aber echte Azophenole (II) sind:

$$\text{I. } C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 : O \qquad \text{II. } C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OH.$$

Im vorigen Jahre war von J. T. Hewitt einerseits, H. E. Armstrong andererseits die Substitution zur Entscheidung der Frage herangezogen worden, wobei beide Theile zu entgegengesetzten Ergebnissen gelangt waren [6]). Der Widerspruch ist inzwischen durch neuere Versuche von J. T. Hewitt und W. G. Aston [7]) beseitigt worden, wonach die Bromirung des Benzolazophenols sehr wesentlich durch die Versuchsbedingungen beeinflufst wird. Sie fanden, dafs hierbei als erstes Product Benzolazodibromphenol entsteht, wenn die Bromirung in essigsaurer Lösung bei Anwesenheit von Natriumacetat ausgeführt wird. Unter diesen Umständen wird eine Umlagerung während der Reaction vermieden. Dies spricht, wie auch von Armstrong [8])

---

[1]) Jahrb. 9, 388 (1899). — [2]) D. R.-P. 106230 v. 24. August 1897. — [3]) D. R.-P. 113513, 113514 v. 4. Decbr. 1897. — [4]) Jahrb. 9, 389 (1899). — [5]) Ibid. 6, 422 (1896). — [6]) Ibid. 9, 389 f. (1899). — [7]) Journ. Chem. Soc. London 77, 712, 810. — [8]) Proceed. Chem. Soc. 16, 158.

anerkannt wurde, für die Phenolformel $C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OH$. Letzterer giebt zu, dafs das isodynamische Hydrazon nur in Gegenwart von Säuren in die Erscheinung tritt; doch werde das Gleichgewicht nach beiden Richtungen leicht gestört, weshalb nach Ansicht des Verfassers derartige Constitutionsfragen nur auf physikalisch-chemischem Wege zu lösen sind.

Auch bezüglich der Nitrirung des Benzolazophenols lagen ähnliche Differenzen vor. Nölting[1]) hatte beim Nitriren in concentrirt schwefelsaurer Lösung $C_6H_4 . NO_2^4 . N^1 : N . C_6H_4 . OH$ erhalten; J. T. Hewitt[2]) dagegen mit verdünnter Salpetersäure $C_6H_5 . N : N . C_6H_3 . NO_2^2 . OH^1$. Entsprechende Unterschiede zeigten sich, wie J. T. Hewitt und J. J. Fox neuerdings nachgewiesen haben[3]), bei der Nitrirung der Benzolazosalicylsäure: verdünnte Salpetersäure liefert $C_6H_5 . N : N . C_6H_2 . COOH^1 . OH^2 . NO_2^3$; Salpeterschwefelsäure dagegen $NO_2^4 . C_6H_4 . N^1 : N . C_6H_3 . COOH^1 . OH^2$. — Hewitt hat diese Verhältnisse gemeinsam mit N. A. Phillips und J. H. Lindfield noch durch eine Reihe weiterer Versuche geprüft und gelangte dabei zu entsprechenden Ergebnissen[4]).

R. Möhlau und E. Kegel[5]) studirten das Verhalten der p-Oxyazokörper zu Benzhydrolen. Wie früher gefunden[6]), condensiren sich die letzteren mit p-Chinonen und p-chinoïden Verbindungen unter Wasseraustritt. Die p-Oxyazofarbstoffe erwiesen sich derselben Umsetzung fähig, woraus Verfasser auf ihre chinoïde Natur schliefsen:

$$C_6H_5 . NH . N : C_{10}H_6 : O + CH . OH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$$
$$= C_6H_5 . NH . N : C_{10}H_5 \begin{cases} {}^{\diagup}O \\ {}_{\diagdown}CH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 \end{cases} + H_2O$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Condensation von α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan mit Phenylhydrazin:

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + O : C_{10}H_5 \begin{cases} {}^{\diagup}O \\ {}_{\diagdown}CH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 \end{cases}$$
$$= C_6H_5 . NH . N : C_{10}H_5 \begin{cases} {}^{\diagup}O \\ {}_{\diagdown}CH[C_6H_4 . N(C_3)_2]_2 \end{cases} + H_2O$$

Sie bildet ein Chlorhydrat, $C_{33}H_{32}N_4O . 3HCl$; das dritte Säuremolekül ist offenbar an den Imidstickstoff angelagert. — Die neuen Verbindungen haben keine phenolischen Eigenschaften mehr und sind zweifellos Chinonhydrazone; für die gleiche Natur der

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2997 (1887). — [2]) Jahrb. 9, 389 (1899). — [3]) Proc. Chem. Soc. 16, 189. — [4]) Ibid. 16, 222, 223. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2858 (1900). — [6]) Jahrb. 8, 439 (1898); 9, 186, 412 (1899).

zu Grunde liegenden Oxyazokörper sind sie aber wohl ebenso wenig entscheidend wie so viele ähnliche Umsetzungen.

In den Discussionen über die Natur der Oxyazokörper spielten seiner Zeit die beiden Isomeren, welche einerseits aus Diazobenzol und β-Naphtol, andererseits aus Phenylhydrazin und β-Naphtochinon entstehen, eine gewisse Rolle [1]). Beide sind einander sehr ähnlich; die erstere Verbindung schmilzt bei 134°, letztere bei 138°. Die Verschiedenheit beruht auf Stellungsisomerie. — M. Betti [2]) hat nun beobachtet, dafs die bei 134° schmelzende Verbindung in Benzollösung auf Zusatz einer absolut ätherischen Ferrichloridlösung sofort eine intensiv violette Färbung giebt, woraus er schliefst, dafs sie in Benzollösung die Enolform besitzt, d. h. ein wahrer Oxyazokörper ist. — Durch Erhitzen mit 50proc. Kalilauge verwandelt sie sich in ein unbeständiges, schwarzes Isomeres vom Schmelzp. 180 bis 185°, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton etc. vollständig in die bei 138° schmelzende Modification übergeht. — Wegen weiterer Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden.

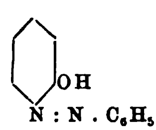
Ueber neue Bildungsweisen von Azokörpern durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf Hydrazine berichtete O. Spitzer [3]). Sie erfolgen nach den Schematen:

$$2\,C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 + 2\,C_6H_5.NO = 3\,C_6H_5.N:N.C_6H_5 + 2\,H_2O;$$

$$2\,C_6H_5.NH.NH_2 + 2\,C_6H_5.NO = C_6H_5.N:N.C_6H_5 + 2\,C_6H_6 + 2\,N_2 + 2\,H_2O.$$

Mit Hülfe des Dimethyl-m-toluidins, welches bisher zur Darstellung von Azokörpern noch nicht benutzt wurde, hat S. Samelson [4]) einige solche Combinationen hergestellt und eingehend beschrieben.

E. Bamberger [5]) studirte die Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol und erhielt dabei, neben zahlreichen anderen Reactionsproducten, das bis dahin noch nicht bekannte o-Oxyazobenzol:



Es wurde bei langsamer Ausscheidung aus Alkohol, Aether oder Ligroïn in zolllangen, orangerothen, metallisch blau schimmernden, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 82,5 bis 83° erhalten. Mit Wasserdampf ist es ziemlich leicht flüchtig, in verdünnten Aetz-

[1]) Jahrb. 1, 433 (1891). — [2]) Gazz. chim. ital. 30, II, 164. — [3]) Oesterr. Chem.-Ztg. 3, 489; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 1108. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3479 (1900). — [5]) Ibid. 33, 1939, 3188, 3192 (1900).

laugen löst es sich mit rothgelber Farbe und färbt Seide etwa mit derselben Nüance wie das isomere p-Oxyazobenzol. Die hydrirende Spaltung ergiebt Anilin und o-Amidophenol. — In sehr kleiner Menge — etwa 1 Proc. des verwendeten Anilins — entsteht das o-Oxyazobenzol auch neben der das Hauptproduct bildenden p-Verbindung, bei der Kuppelung von Diazobenzol mit Phenol. — Synthetisch wurde es aus Nitrosobenzol und o-Anisidin erhalten; beide vereinigen sich zu dem Aether:

$$C_6H_5 . NO + H_2N . C_6H_4 . OCH_3 = H_2O + C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OCH_3,$$

welcher durch Verseifung den freien Azofarbstoff liefert. — Endlich bilden sich kleine Mengen o-Oxyazobenzol wieder neben sehr viel gröfseren Mengen der p-Verbindung bei der Umlagerung des Azoxybenzols unter der Einwirkung mäfsig erwärmter Schwefelsäure [1]):

$$C_6H_5 . \underbrace{N . N}_{O} . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OH.$$

Durch Sulfiren des Amidoazobenzols entsteht bekanntlich das sogenannte Echt- oder Säuregelb, eine Mischung von Amidoazobenzolmono- und disulfosäure. A. Junghahn und M. Neumann [2]) haben nun die Sulfirung so geleitet, dafs daneben auch eine Amidoazobenzoltrisulfosäure gebildet wird, welche sich durch leichtere Löslichkeit auszeichnet, dagegen ein schwer lösliches Kaliumsalz bildet. Die Constitution entspricht der Formel:

$$SO_3H^4 . C_6H_4 . N^1 : N^1 . C_6H_2(SO_3)_2^{3,5} . NH_2^4.$$

Der Farbstoffcharakter gleicht durchaus dem des Echtgelb.

Die gelbe Farbe des Methylorange, $C_6H_4 . SO_3Na . N:N . C_6H_4 . N(CH_3)_2$, schlägt bekanntlich auf Zusatz starker Säuren in roth um, worauf seine Anwendung als Titerindicator beruht. Entgegen der allgemeinen Annahme kommt nach P. Sisley [3]) die rothe Farbe nicht der freien Farbsäure zu, sondern einer Verbindung mit Mineralsäure, während die freie Säure, ebenso wie die Alkalisalze, gelb wäre.

Dasselbe gilt nach St. Schimansky [4]) von der Umwandlung des Congoroth in Blau durch Einwirkung von Mineralsäuren.

G. Th. Morgan [5]) untersuchte die Halogenderivate des m-Phenylendiamins und stellte mittelst derselben Chlor- und Bromchrysoïdin, $C_6H_5 . N : N . C_6H_2Cl(NH_2)_2$ bezw. $C_6H_5 . N : N . C_6H_2Br(NH_2)_2$, dar.

---

[1]) Wallach u. Belli, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 525 (1880). — [2]) Ibid. 33, 1366 (1900). — [3]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23, 865. — [4]) Technol. Gew.-Mus. Wien 1900, S. 39. — [5]) Journ. Chem. Soc. London 77, 1202.

E. Täuber und Fr. Walder[1]) haben ihre früheren Mittheilungen[2]) über das Bismarckbraun durch neue Versuche ergänzt. Wie bereits festgestellt, ist der Hauptbestandtheil dieses Farbstoffes das Chlorhydrat des Phenylen-m-disazophenylendiamin:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N:N.C_6H_3(NH_2)_2 \\ N:N.C_6H_3(NH_2)_2 \end{matrix}\right.$$

während das Triamidoazobenzol, $H_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NH_2)_2$, darin nur untergeordnet auftritt. — Durch eine systematische Benzolextraction der freien Farbbase fanden sie nun neben diesen beiden Körpern noch eine basische und eine nichtbasische Substanz, beide in Benzol unlöslich, welche nicht rein erhalten werden konnten; sie haben auch mehrere Farbstoffe annähernd quantitativ auf diese verschiedenen Bestandtheile untersucht. Der Gehalt an Disazofarbstoff schwankte zwischen 63,6 und 74 Proc.; an Triamidoazobenzol von kleinen, ungewogenen Mengen bis 8 Proc.; benzolunlösliche Farbbase 10,5 bis 19,7 Proc. und säureunlöslicher, theerartiger Rückstand bis 7 Proc. — Von wesentlichem Einfluss auf die Zusammensetzung des Productes ist die bei der Darstellung verwendete Salzsäuremenge. Am günstigsten ist das Verhältnifs von 4 Mol. HCl auf 3 Mol. Diamin; bei Anwendung von zweifach salzsaurem Phenylendiamin erfolgt die Farbstoffbildung unter ungewöhnlich starker Stickstoffentwickelung, die Ausbeute ist schlecht, Triamidoazobenzol entsteht gar nicht. — In beschränktem Mafsstabe findet bei der Darstellung des Bismarckbraun auch eine Nitrosirung im Kerne statt, da nach Mittheilung von R. Hirsch Nitroso-m-phenylendiamin[3]) dabei als unbequemes Nebenproduct auftritt. — Ein weiteres, wahrscheinlich regelmäfsig auftretendes Nebenproduct ist das Azimidobenzol, welches seine Entstehung dem in dem technischen m-Phenylendiamin enthaltenen o-Phenylendiamin verdankt. — Hinsichtlich des Färbevermögens zeigen die einzelnen Bestandtheile der Rohbase erhebliche Unterschiede. Triamidoazobenzol färbt ungebeizte Baumwolle fast gar nicht, gebeizte in gelblich-braunen Tönen; die beiden anderen Bestandtheile färben ungebeizte Baumwolle ziemlich kräftig braun, gebeizte röthlichbraun; das Phenylendisazo-m-phenylendiamin ist nicht nur der wesentlichste, sondern auch der werthvollste Bestandtheil des technischen Bismarckbrauns.

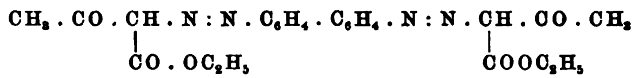
Ein als Brillantechtroth G bezeichneter Farbstoff ist nach Untersuchung von E. Kohner[4]) die Combination von β-Naphtol mit 1,5-Naphtylaminsulfosäure (Laurent'sche Säure, L-Säure).

---

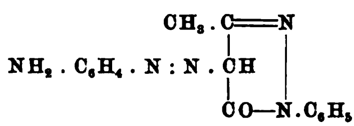
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2897 (1900). — [2]) Jahrb. 7, 419 f. (1897). — [3]) S. oben S. 413. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 228.

Den Benzolazosalicylaldehyd, $C_6H_5.N:N.C_6H_3.CHO.OH$, welcher vor längerer Zeit von E. Tummeley[1]) aus Diazobenzol und Salicylaldehyd dargestellt wurde, erhielt W. Borsche[2]) durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf Oxyazobenzol (Reimer'sche Reaction). Die Umsetzung ist aber keine vollständige.

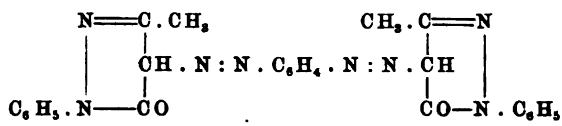
Während fettaromatische Monoazoverbindungen — bezw. Hydrazone — schon seit geraumer Zeit bekannt sind, hat vor Kurzem E. Wedekind[3]) durch Combination von Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. Acetessigester den ersten Vertreter fettaromatischer Disazofarbstoffe dargestellt:



Ihm folgte als zweiter das von C. Bülow und v. Reden[4]) in essigsaurer Lösung gewonnene Product aus der Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure und Acetessigester. Neuerdings hat nun C. Bülow[5]) durch Combination von p-Phenylendiamin (angewandt als Monoacetylderivat) mit Acetessigester und darauf folgende Condensation mit Phenylhydrazin die Azo- und Disazocombinationen:



und



dargestellt, welche, wie man sieht, einen bezw. zwei Pyrazolonreste enthalten und daher den Tartrazinen verwandt sind. Natürlich können die neuen Körper auch als Hydrazone aufgefafst werden.

Im umgekehrten Sinne fettaromatische Azokörper sind die Combinationen, welche M. Gomberg[6]) mittelst Amidocaffeïn dargestellt hat: Caffeïn-p-azophenol, $C_8H_9N_4O_2.N:N.C_6H_4.OH$; Caffeïn-p-azodimethylanilin, $C_8H_9N_4O_2.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$; Caffeïnazo-2,4-diamidobenzol, $C_8H_9N_4O_2.N:N.C_6H_3(NH_2)_2$; Caffeïnazo-$\beta$-naphtol, $C_8H_9N_4O_2.N:N.C_{10}H_6.$

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 251, 182 (1889). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1325 (1900). — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 295, 324 (1897). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2579 (1898). — [5]) Ibid. 33, 187 (1900). — [6]) Amer. Chem. Journ. 23, 51.

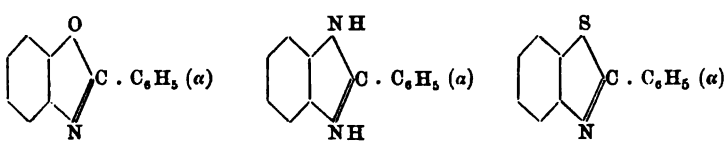
OH. — Auch mit aliphatischen Nitrokörpern und Acetessigester combinirt sich das Diazocaffeïn ebenso wie eine aromatische Diazoverbindung.

Mehrere Arbeiten hatten die Beziehungen zwischen der Constitution und dem Färbevermögen der Azokörper zum Gegenstande.

Fr. Reverdin und P. Crepieux[1]) prüften die aus den vier Nitro-o-toluidinen und aus acht Monochlortoluidinen durch Diazotiren und Kuppeln mit 1,4-Naphtolsulfosäure darstellbaren Combinationen auf die Färbungen, welche sie der Wolle in saurem Bade ertheilen. Die Nitrotoluidinfarbstoffe geben gelbrothe bis rothe Ausfärbungen; die Lichtechtheit ist am geringsten bei denen, deren Azogruppe sich in unmittelbarer Nähe der Nitrogruppe befindet. Die Derivate der Chlor-o-toluidine geben eine bedeutend röthere und lebhaftere Färbung als die der entsprechenden Nitro-o-toluidine. Die Echtheit zeigt ähnliche Verhältnisse wie die der Nitrofarbstoffe.

G. v. Georgievics[2]) stellte aus den sieben isomeren α-Naphtylaminsulfosäuren die sieben Combinationen $C_{10}H_6 . SO_3H . N:N . C_{10}H_6 . OH$ (β) dar, um sie auf ihr Färbevermögen und die sonstigen Eigenschaften zu prüfen. Das Ergebnifs war, dafs die Farbstoffe 1,2 und 1,8; 1,4 und 1,5; 1,6 und 1,7 paarweise eine grofse Aehnlichkeit zeigen. E. Valenta hat diese Studie durch eine spectroskopische Untersuchung ergänzt.

Eine ähnliche Untersuchung führte O. Kym[3]) mit den Amidoderivaten des Phenylbenzoxazols, des Phenylbenzimidazols und Phenylbenzthiazols:



aus. Sämmtliche Amidazole wurden diazotirt und einerseits mit β-Naphtoldisulfosäure, andererseits mit α-Naphtol gekuppelt. Bei der Vergleichung der Ausfärbungen der Farbstoffe, die sich von den isomeren Basen ableiten, waren hinsichtlich der Affinität zur Baumwollfaser nur unerhebliche Unterschiede zu bemerken. Dagegen erzeugt eine am α-Phenylkerne haftende Azogruppe tiefere, blaustichigere Farbentöne als eine am Benzazolkerne haftende. Befindet sich sowohl am α-Phenylkern als auch am Benzazolkern je eine Azogruppe, so vertieft sich der Farbenton sowohl wie die Affinität zur Baumwollfaser.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2497 (1900). — [2]) Monatsh. f. Chem. 21, 831, 845. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2847 (1900).

Aus der sehr reichhaltigen, die Azofarbstoffe betreffenden Patentliteratur sei hier das Folgende kurz erwähnt.

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[1]) wenden an Stelle des seit einer Reihe von Jahren vielfach benutzten p-Nitranilins als Azocomponente o-Chlor-p-nitranilin an, dessen Combinationen — z. B. $C_6H_4Cl.NO_2.N:N.C_{10}H_5.OH^1.SO_3H^4$; $C_6H_4Cl.NO_2.N:N.C_{10}H_4.OH^2(SO_3H)_2^{3,6}$ etc. — sich durch blaueren Farbenton und grofse Licht- und Säurebeständigkeit auszeichnen sollen. Durch gelinde Reduction, z. B. mittelst Schwefelalkali, gehen diese Producte in die entsprechenden Amidoderivate über, deren Eigenschaften gleichfalls sehr gerühmt werden.

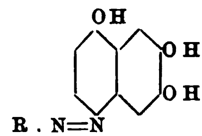
Auch die Pikraminsäure, $C_6H_2.OH^1NH_2^2(NO_2)_2^{4,6}$, bezw. deren Diazoverbindung wurde mehrfach zur Darstellung von Azofarbstoffen angewandt. So erhielt die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin[2]) durch Combination derselben mit m-Phenylen- bezw. m-Toluylendiamin Producte, welche chromirte Wolle (in Folge der o-Stellung der OH und NH_2-Gruppe) braun färben; die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[3]) kuppelten die diazotirte Pikraminsäure mit einer ganzen Anzahl von Amidonaphtolsulfosäuren und deren Alkyl- oder Acetylderivaten zu schwarzen Monoazofarbstoffen; gleichfalls ein schwarzer Monoazofarbstoff entsteht, nach einem Patente des Farbwerkes Griesheim[4]), durch Combination mit β-Oxynaphtoësäure, $C_6H_2.OH(NO_2)_2.N:N.C_{10}H_5.COOH.OH$. — Von Kalle u. Co. in Biebrich am Rhein[5]) sowie von der Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin[6]) wurde ferner die Pikraminsäure auch zur Darstellung beizenziehender Disazofarbstoffe verwendet.

Braune beizenziehende Monoazofarbstoffe erhielten L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[7]), indem sie die Diazoverbindung einer 2,3-Amidonaphtoldisulfosäure mit m-Diaminen kuppelten. Sie färben Wolle in saurem Bade ziegelroth und gehen durch Nachchromiren in walk- und lichtechtes Dunkelbraun über.

Das in dem Abschnitte „Zwischenproducte" erwähnte 2,3,8-Trioxynaphtalin[8]) benutzten L. Cassella u. Co. in Frankfurt am Main[9]) zur Darstellung zahlreicher Farbstoffe. Es gelingt unter gewissen Bedingungen, Azocomponenten in die das α-Hydroxyl tragende Hälfte des Naphtalinkernes zu dirigiren, wodurch vermuthlich Combinationen des Typus:

---

[1]) D. R.-P. 109189 v. 21. Juli 1898; 112281, 114810 v. 30. Aug. 1898. — [2]) D. R.-P. 112819 v. 5. März 1898. — [3]) D. R.-P. 111327 v. 25. October 1898; 112280 v. 7. April 1898; 116730 116980, v. 5. August 1898. — [4]) D. R.-P. 111330 v. 16. Mai 1899. — [5]) D. R.-P. 110711 v. 22. Novbr. 1898. — [6]) D. R.-P. 113241 v. 23. Septbr. 1896. — [7]) D. R.-P. 116768 v. 11. Januar 1900. — [8]) S. S. 427. — [9]) D. R.-P. 110618 v. 10. Decbr. 1898; 110904 v. 14. Febr. 1899; 112098 v. 3. Decbr. 1898.



entstehen. Die hierbei unberührt bleibenden Hydroxyle in der Stellung 2, 3 verleihen den so darstellbaren Producten die Fähigkeit der Beizenfärbung. Mit den Diazokörpern von Aminen und deren Sulfosäuren erhält man Monoazokörper; man kann aber auch Disazofarbstoffe durch Einführung der Diazoverbindungen von Amidoazobenzolen darstellen, z. B.:

$$C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . N : N . C_{10}H_4(OH)_3.$$

Auf Monoazofarbstoffe bezieht sich auch ein Patent der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[1]), nach welchem das Product aus 2-Naphtylamin-1-sulfosäure und β-Naphtol, $C_{10}H_6 . SO_3H . N : N . C_{10}H_6 . OH$ mit den Erdalkalimetallen, ferner mit Aluminium, Blei, Zink etc. sehr beständige Farblacke von leuchtend blaurother Farbe giebt, welche für sich oder mit Thonerdehydrat, Gyps, Schwerspath etc. vermischt im Stein- und Buchdruck verwendet werden sollen.

Die mittelst Amidoammoniumbasen dargestellten Disazofarbstoffe — Janusfarben[2]) — haben nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[3]) eine charakteristische Bereicherung erfahren durch Verwendung des Amidohydrochinondimethyl- oder -diäthyläthers in Mittelstellung, z. B.:

$$Cl(CH_3)_3 . N . C_6H_4 . N : N . C_6H_2(OCH_3)_2 . N : N . C_{10}H_6 . OH.$$

Die erhaltenen Producte unterscheiden sich gegenüber den früher mit Amidokresoläther erzielten durch blauere Töne.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh.[4]) verwenden eine p-Diamidodiphenylamin-o-carbonsäure (I):

$$\text{I.}\quad NH\begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_3 . COOH\ \ NH_2 \end{cases} \qquad \text{II.}\quad NH\begin{cases} C_6H_4 . N : N . X \\ C_6H_3 . COOH . N : N . Y \end{cases}$$

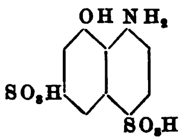
zur Darstellung von Azofarbstoffen (II). Ist eine der angekuppelten Componenten noch weiter diazotirbar, so können die zuerst gebildeten Disazofarbstoffe in Trisazokörper etc. übergeführt werden. Die Producte färben blau bis schwarz und können auf der Faser durch Nachchromiren noch echter gemacht werden.

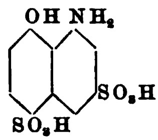
Ein Gegenstück zu der früher[5]) erwähnten „K-Säure" (I) ist

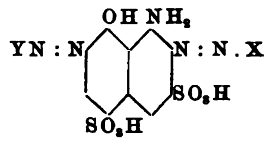
---

[1]) D. R.-P. 112 833 v. 17. Decbr. 1899. — [2]) Jahrb. 7, 424 etc. (1897). — [3]) D. R.-P. 109 491 v. 22. Jan. 1899. — [4]) D. R.-P. 112 914 v. 11. Octbr. 1898. — [5]) Jahrb. 8, 421 (1898).

die 1,8-Amidonaphtol-3,5-disulfosäure B (II), welche L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[1]) zur Darstellung zahlreicher Disazofarbstoffe benutzten (III):

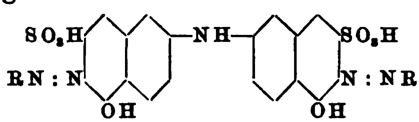
I. 
K-Säure

II. 
B-Säure.

III. 

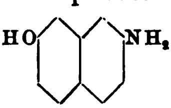
Diese Producte färben die Wolle grün, starke Ausfärbungen erscheinen schwarz mit grüner Aufsicht.

Die oben S. 426 erwähnte Dioxy-β-dinaphtylamindisulfosäure benutzten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) zur Darstellung von Disazofarbstoffen, denen vermuthlich die allgemeine Formel:



zukommt. Sie färben ungebeizte Baumwolle zum Theil in sehr klaren und echten rothen bis blauen Tönen.

Mittelst des 2,7-Amidonaphtols:

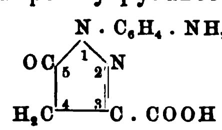


stellten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[3]) gemischte Disazofarbstoffe dar, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N : N . C_{10}H_4(SO_3H)_2 . OH \\ | \\ C_6H_4 . N : N . C_{10}H_5 . NH_2 . OH \end{array}$$

welche ungebeizte Baumwolle violett bis blau färben und auf der Faser noch nachdiazotirt und entwickelt werden können.

Die 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure:

 $= C_{10}H_9O_3N_3$

figurirt als Componente in einer Reihe von Disazofarbstoffen für

[1]) D. R.-P. 108848 v. 19. Nov. 1895. — [2]) D. R.-P. 114841 v. 25. Oct. 1899. — [3]) D. R.-P. 116872 v. 25. Mai 1899.

Baumwolle, deren Darstellung der Firma K. Oehler in Offenbach a. M. patentirt wurde [1]), z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N : N . C_{10}H_8O_3N_3 \\ | \\ C_6H_4 . N : N . C_{10}H_8O_3N_3 \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{l} C_6H_4 . N : N . C_{10}H_8O_3N_3 \\ | \\ C_6H_4 . N : N . C_6H_3 . OH . COOH \end{array} \quad \text{etc.}$$

Neue Trisazofarbstoffe der Diamingrünreihe [2]) stellte die Firma L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. [3]) dar, bei welchen die zuerst mit der H-Säure in saurer Lösung verbundene Componente die Diazoverbindung eines halogenirten Amins ist, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N : N . C_6H_3 . COOH . OH \\ | \\ C_6H_4 . N : N . C_{10}H_3(SO_3H)_2OH . NH_2 . N : N . C_6H_3Cl_2 \end{array}$$

Dieselben sollen vor den bisher bekannten Diamingrünfarbstoffen den Vorzug haben, dafs sie sich nicht wie diese beim alkalischen Färben in Kupfergefäfsen zersetzen.

Offenbar in dieselbe Gruppe gehört ein grüner, substantiver Trisazofarbstoff:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N : N . C_{10}H_2 . (SO_3H)_2OH . NH_2 . N : N . C_6H_4Cl \\ | \\ C_6H_4 . N : N . C_6H_4 . OH \end{array}$$

aus Benzidin, Amidonaphtolsulfosäure, o-Chloranilin und Phenol, welchen die Firma J. R. Geigy u. Co. in Basel [4]) darstellte; nach Ansicht der Patentinhaberin wäre die grüne Farbe von der o-Stellung eines Chloratoms abhängig.

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. [5]) erhielten Trisazofarbstoffe durch Combination von 1 Mol. p-Diamidodiphenylamin oder p-Phenylendiamin mit 1 Mol. γ-Amidonaphtylsulfosäure zu einem Zwischenkörper, welcher tetrazotirt und dann mit 2 Mol. eines m-Diamins, m-Amidophenol oder Resorcin gekuppelt wird, z. B.:

$$NH\left\langle\begin{array}{l} C_6H_4 . N : N . C_{10}H_4 . SO_3H . OH . N : N . C_6H_3 . OH . NH_2 \\ C_6H_4 . N : N . C_6H_3 . OH . NH_2 \end{array}\right.$$

Nach einem Patente von K. Oehler in Offenbach a. M. [6]) erhält man grünstichige substantive Poly-(Tetrakis-)azofarbstoffe, z. B.:

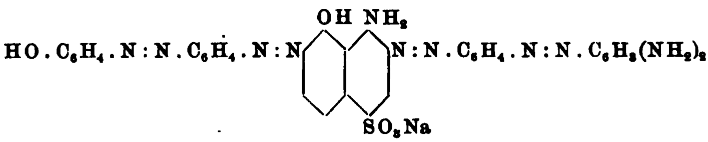
$$(NH_2)_2 . SO_3H . CH_3 . C_6\left\langle\begin{array}{l} N : N . C_6H_4 . N : N . C_{10}H_3 . (SO_3H)_2 . OH . NH_2 \\ N : N . C_6H_4 . N : N . C_{10}H_3 . (SO_3H)_2 . OH . NH_2 \end{array}\right.$$

indem man den aus 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure, $C_6H_2 . CH_3^1 . NH_2^2 . NH_2^6 . SO_3H^4$ und 2 Mol. diazotirtem p-Nitranilin oder

[1]) D. R.-P. 108634 v. 14. Jan. 1899. — [2]) Jahrb. 2, 443 (1892); 8, 430 (1898). — [3]) D. R.-P. 112820 v. 13. April 1899. — [4]) D. R.-P. 116521 v. 27. März 1900. — [5]) D. R.-P. 110085 v. 8. Nov. 1893. — [6]) D. R.-P. 109424 v. 2. April 1898.

p-Amidoacetanilid entstehenden Disazofarbstoff amidirt bezw. entacetylirt, darauf ihn in die Tetrazoverbindung überführt und diese mit 2 Mol. Amidonaphtolsulfosäure H oder G, oder auch mit einem m-Diamin combinirt. Statt zwei gleichen kann man in der letzten Phase auch zwei verschiedene Componenten angliedern.

Schwarze substantive Polyazofarbstoffe vom Typus:



erhielt die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[1]) durch Kuppelung der 1,8-Amidonaphtol-5-sulfosäure 1. in saurer Lösung mit der Diazoverbindung des p-Amidobenzolazo-m-phenylendiamins, 2. in alkalischer Lösung mit der Diazoverbindung des p-Amidobenzolazophenols oder ähnlichen Componenten. Wesentlich ist dabei, dafs die Componente auf der Amidoseite der Amidonaphtolsulfosäure eine oder mehrere basische Gruppen enthält, die auf der Phenolseite eine oder mehrere OH-Gruppen. Die so gebildeten Farbstoffe besitzen, trotz des Vorhandenseins nur einer Sulfogruppe, genügende Löslichkeiten zum substantiven Färben. Statt der oben genannten Säure kann auch 1,8-Amidonaphtol-6-sulfosäure in analoger Weise verwendet werden.

Neue Farbstofftypen erhielt das Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co.[2]) durch gelindes Erwärmen verschiedener einfacher Azofarbstoffe mit Anilin oder Toluidin und deren Chlorhydraten. Je nach der Natur der Ausgangskörper werden so roth, bordeaux, violett oder blau färbende Producte erhalten. Besonders wichtig scheinen die letzteren zu sein, welche aus den Combinationen von 1,8-Diazonaphtolsulfosäuren und 1-Naphtylamin-8-sulfosäure (S):

$$HO^8 . SO_3H . C_{10}H_6 . N^1 : N . C_{10}H_5 . SO_3H^8 . NH_2^1$$

erhalten werden. Die Angaben der Patentschrift 116565 rechtfertigen den Schlufs, dafs die neuen Producte durch Arylirung der NH_2-Gruppe entstehen:

$$HO . SO_3H . C_{10}H_5 . N : N . C_{10}H_5 . SO_3H . NH . C_6H_5.$$

Nach Mittheilung von H. Erdmann[3]) ist das Pyraminorange 3G der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. ein gemischter Azofarbstoff, erhalten durch Combination von Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. m-Phenylendiamindisulfosäure und

[1]) D. R.-P. 117187 v. 10. Dec. 1898. — [2]) D. R.-P. 108546 v. 24. Nov. 1898; 116565 v. 28. Sept. 1899. — [3]) Chem. Ind. 23, 8.

1 Mol. Nitro-m-phenylendiamin. Er färbt auf Baumwolle direct lebhaft gelbroth und wird auch für Wolle, Seide und Halbseide empfohlen. Es ist leichter löslich als das ältere Pyraminorange 3 R[1]). — Ferner erwähnt H. Erdmann[2]) Salicinroth 2 G, G und B von Kalle u. Co., welche in Combinationen des Nitrobenzidins bestehen. Die Marke G ist die Combination des Tetrazonitrodiphenyls mit 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. β-Naphtol. Salicinroth dient als walkechter Wollfarbstoff und wird zur Erhöhung seiner Echtheit nachchromirt.

Hydrazonfarbstoffe.

Ueber einige Farbstoffe der Formazylreihe[3]) berichteten Fr. Fichter und Em. Schiefs[4]). Unter ihnen interessiren besonders die Sulfosäuren, von denen bisher kaum Vertreter bekannt waren. Eine „Formazylbenzol-II-p-sulfosäure", bezw. deren Na-Salz, entsteht durch Combination von benzylidenphenylhydrazonsulfonsaurem Natrium mit Diazobenzol in Gegenwart von Natriumcarbonat:

$$C_6H_5 . CH : N . NH . C_6H_4 . SO_3H + HO . N : N . C_6H_5$$
$$= H_2O + C_6H_5 . C\begin{matrix} \nearrow N : NH . C_6H_4 . SO_3H \\ \searrow N : N . C_6H_5 \end{matrix}$$

In entsprechender Weise erhält man die beiden, mit der vorigen isomeren Verbindungen:

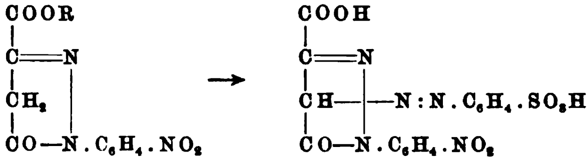
$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \nearrow N . NH . C_6H_5 \\ \searrow N : N . C_6H_4 . SO_3H \end{matrix} \quad \text{und} \quad SO_3H . C_6H_4 . C\begin{matrix} \nearrow N . NH . C_6H_5 \\ \searrow N : N . C_6H_5 \end{matrix}$$

Alle drei färben Wolle und Seide in schwach essigsaurem Bade roth. — Auf die interessanten Umsetzungen dieser Körper kann hier nur verwiesen werden; ebenso wie auf die von den Verfassern dargestellten gemischten Formazylverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe.

Einen gelben, dem Tartrazin verwandten Wollfarbstoff erhielt die Firma K. Oehler in Offenbach a. M.[5]) durch Kuppeln der aus 1 Mol. Oxalessigester und 1 Mol. p-Nitrophenylhydrazin entstehenden p-Nitrophenylpyrazoloncarbonsäure mit 1 Mol. Diazosulfanilsäure[6]):

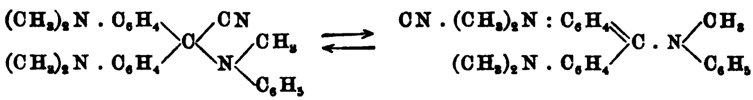
---

[1]) Jahrb. 6, 425 (1896). — [2]) Chem. Ind. 23, 8. — [3]) Jahrb. 2, 444 ff. (1892). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 747. — [5]) D. R.-P 109914 v. 26. Jan. 1899. — [6]) Vergl. Jahrb. 7, 426 (1897); 8, 434 (1898).

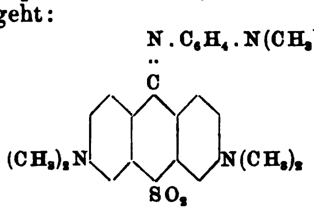


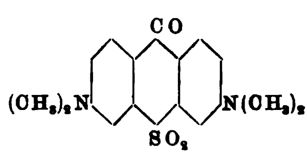
Di- und Triphenylmethanfarbstoffe.

Gegenüber den Ausführungen C. Graebe's über die Constitution des Auramins[1]) theilte A. Stock[2]) mit, dafs es ihm nunmehr gelungen ist, das Rhodanat des Methylphenyl- und des Diphenylauramins in krystallisirter Form zu erhalten; ersteres scheidet sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in granatrothen Krystallen aus. Die Analyse führte zu einer Bestätigung der vom Verfasser früher angenommenen Formel. In dem gleichen Sinne wird ein vom Verfasser dargestelltes und analysirtes Methylphenylhydrocyanauramin interpretirt, welches beim Erwärmen der alkoholischen Lösung theilweise bis zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes in das tautomere Cyanid überzugehen scheint:



Ein sulfonirtes Dimethylamidophenylauramin ist ein von Fr. Sachs[3]) dargestelltes Condensationsproduct aus Nitrosodimethylanilin und Tetramethyldiamidodiphenymethansulfon (I). Es ist ein rothgelbes, in allen Mitteln sehr schwer lösliches Pulver, welches durch Kochen mit Säuren glatt in Tetramethyldiamidobenzophenonsulfon, das Sulfon des Michler'schen Ketons (II), übergeht:

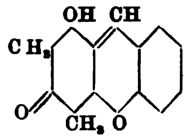
I. 

II. 

Letzteres ist ein gelber, bei 317° schmelzender Körper.

[1]) Vergl. Jahrb. 9, 398 (1899). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 318. — [3]) Ibid. 33, 965.

Durch Condensation von Salicylaldehyd mit Homologen des Phloroglucins erhielten H. Weidel und F. Wenzel[1]) homologe Fluorone[2]), z. B.:



5, 7-Dimethyl-8-oxyfluoron.

Der Körper krystallisirt aus Methylalkohol in feurig rothen, bei 275° schmelzenden Nadeln; mit Salzsäure bildet er ein in granatrothen Pyramiden krystallisirendes Salz (vierwerthiger Sauerstoff?). Fluorescenz wird nicht erwähnt.

O. Fischer[3]) beobachtete, dafs die Base des Malachitgrüns schon durch blofses Auflösen in kochenden Holzgeist und Stehenlassen der concentrirten Lösung in den Methyläther:

$$CH_3O \cdot C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases}$$

übergeführt wird; er bildet farblose, bei 150 bis 151° schmelzende Blättchen. Durch Säuren wird die Methoxylgruppe sofort wieder abgespalten. — Der Aethyläther entsteht unter gleichen Umständen bei 80 bis 170°, der Benzyläther bei 170°.

Ueber die freien Farbbasen der Rosanilingruppe ist schon in dem Abschnitte „Farbstoffe, Allgemeines", S. 434 f., 436, ausführlich berichtet worden. Im Anschlusse an seine Untersuchungen über diesen Gegenstand hat A. Hantzsch[4]) auch die mehrfach sauren Salze dieser Basen untersucht, deren Existenz bisher auf Grund der beim Ansäuern der Farblösungen eintretenden Farbenänderungen angenommen wurde, ohne dafs sie bisher isolirt werden konnten. Es ist Verfasser nun gelungen, die beiden folgenden Tribromhydrate des Krystallvioletts darzustellen:

$$HO \cdot C \begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \end{cases} \quad \text{und} \quad C \begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr \\ C_6H_4{=}N(CH_3)_2Br \end{cases}$$

Ersteres ist nahezu farblos und löst sich ebenso in Wasser von 0°; das zweite bildet ein gelbrothes bis feuerrothes Pulver und löst sich schon bei 0° in Wasser mit tiefvioletter Farbe, wird also sehr leicht in das einfach saure, echte Farbsalz und seine Säure gespalten.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 21, 62. — [2]) Vergl. Jahrb. 4, 521 (1894). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3356. — [4]) Ibid. 33, 752.

P. Lemoult[1]) untersuchte die Absorptionsspectren der Triphenylmethanfarbstoffe in wässeriger Lösung und fand dabei gewisse Gesetzmäfsigkeiten, welche den früher von Bayrac und Camichel[2]) an den Indophenolen festgestellten entsprachen.

Durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit o-substituirten aromatischen Aminen unter Anwendung starker Schwefelsäure erhielt die Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin[3]) nicht, wie zu erwarten, blaue oder violette, sondern grüne Farbstoffe in Gestalt der Leukobasen, z. B.:

$$CH\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_3 . CH_3^3 . NR_2^1\end{array}\right. \qquad CH\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_3 . Cl^2 . NR_2^1\end{array}\right. \qquad CH\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_3 . OCH_3^2 . NR_2^1\end{array}\right.$$

Diese Thatsache erinnert an die im vorjährigen Berichte erwähnten abnormen Reactionen der alkylirten Derivate des o-Toluidins[4]).

Das bisher zur Darstellung von Säurefarbstoffen des o-Tolyldiphenylmethans noch nicht benutzte Dibenzyl-m-toluidin condensirten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[5]) mit Tetraalkyldiamidodiphenylhydrol zu der Leukobase:

$$CH\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_4 . N(CH_2 . C_6H_5)_2\end{array}\right.$$

welche dann weiter oxydirt und sulfirt wurde. Die einzelnen Operationen können auch in anderer Reihenfolge ausgeführt werden. Die erhaltenen Producte sind blauviolette Säurefarbstoffe.

Pentaäthylirte, zum Methankohlenstoff o-substituirte violette Farbstoffe stellten J. R. Geigy u. Co. in Basel[6]) dar durch Condensation des durch D. R.-P. 105103[7]) zugänglich gewordenen monoalkylirten o-Chlor-p-amido-m-tolylaldehyd mit alkylirten, zum Theil m-substituirten Aminen und Oxydation der zunächst gebildeten Leukobasen:

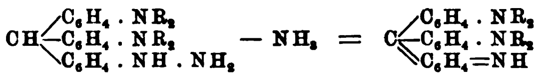
$$(1)\,CH\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_4 . NR_2\\ C_6H_2 . Cl^2 . CH_3^3 . NHR^4\end{array}\right.$$

Einen etwas sonderbaren Umweg zur Darstellung von Triphenyl- und Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen schlugen The Vidal Fixed Aniline Dyes Lim. und L. Haas[8]) vor, indem sie ein Amin in das entsprechende Hydrazin verwandelten und dieses mit

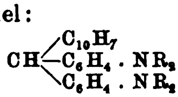
---

[1]) Compt. rend. 131, 839. — [2]) Ibid. 122, 190; vergl. ibid. 131, 1001. — [3]) D. R.-P. 109664, 112175 v. 16. April 1899. — [4]) Jahrb. 9, 375 (1899). — [5]) D. R.-P. 115653 v. 21. Jan. 1900. — [6]) D. R.-P. 106722 v. 7. Juli 1898. — [7]) Jahrb. 9, 381 (1899). — [8]) D. R.-P. 106721 v. 22. Mai 1898; 116352, 116566 v. 1. Sept. 1898.

einem Hydrol condensirten; es entsteht eine Hydrazinleukobase, welche durch Erwärmen mit Schwefelsäure unter Ammoniakabspaltung in den Farbstoff übergeht:

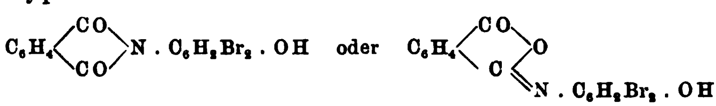


Grüne Säurefarbstoffe der Diphenylnaphtylmethanreihe vom Typus des Malachitgrüns erhielten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]), indem sie tetraalkylirte Diamidobenzhydrole mit Naphtalin, dessen Sulfosäuren oder Chlorderivaten condensirten, die entstandenen Leukokörper durch energische Sulfirung in Polysulfosäuren überführten und diese oxydirten. Die einfachste zu Grunde liegende Leukobase entspricht der Formel:



Ueber Phtaleïne ist Folgendes zu berichten:

H. Meyer[2]) erhielt durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Oxim des Tetrabromphenolphtaleïns eine Verbindung, $C_{14}H_7O_3NBr_2$, welche in Phtalsäure und Dibromamidophenol gespalten werden konnte und demnach als Dibrom-p-oxyphtalanil:

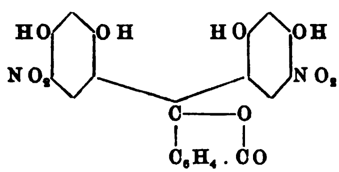


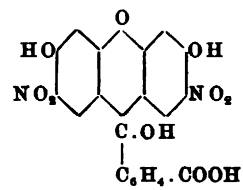
anzusehen ist. Der Körper wurde auch synthetisch dargestellt durch Condensation von p-Amidophenol und Phtalsäureanhydrid zu p-Oxyphtalanil und Bromirung des letzteren. Verfasser betrachtet seine Versuche als eine Bestätigung seiner Oximformel[3]).

Wie bereits erwähnt (S. 438), hat J. T. Hewitt — gemeinsam mit B. W. Perkins — die Nitroderivate des Fluoresceïns studirt[4]). Baeyer hatte das Dinitrofluoresceïn nur in Form des Hydrates, $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_6$, und des Acetates, $C_{20}H_8(NO_2)_2O_5(C_2H_3O)_2$ erhalten; ferner das Tetranitrofluoresceïn, $C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$ [5]). Die Verfasser bestätigten diese Angaben, soweit sie das Dinitroderivat betreffen, und ergänzten sie nach verschiedenen Richtungen. Sie analysirten ein purpurnes Tetranatriumsalz des Dinitrofluoresceïnhydrates, $C_{20}H_8(NO_2)_2O_6Na_4$; ferner aber gelang es ihnen, das

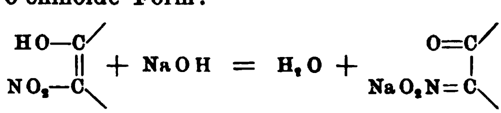
[1]) D. R.-P. 108129 v. 8. Oct. 1898; 110086 v. 14. Oct. 1898; 111506 v. 18. Mai 1899. — [2]) Monatsh. f. Chem. 21, 263. — [3]) Jahrb. 9, 403 (1899). — [4]) Transact. Chem. Soc. 77, 1324 (1900). — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 183, 29 ff. (1876).

wahre Dinitrofluoresceïn, $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_5$ darzustellen, und zwar indem sie das Acetat durch Schwefelsäure verseiften. Dieser Körper löst sich in kalter verdünnter Natronlauge mit gelbbrauner Farbe ohne Fluorescenz; beim Erwärmen schlägt die Farbe in ein tiefes Blau um in Folge der Bildung eines Salzes des Hydrates. — Das Tetranitrofluoresceïn konnten die Verfasser dagegen nach Baeyer's Angaben nicht erhalten; ihre Analysen führten vielmehr in diesem Falle zur Formel des Hydrates $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_6$. Doch stimmten die an diesem Körper beobachteten Eigenschaften mit den von Baeyer für sein Tetranitrofluoresceïn angegebenen überein. Die Alkalilösung ist rothgelb, ohne Fluorescenz. — Aus der Thatsache, daſs das Dinitrofluoresceïnhydrat ein Tetranatriumsalz bildet, schlieſsen die Verfasser, daſs es durch Aufspaltung des Pyronringes entsteht, entsprechend der Formel I, und nicht durch Spaltung des Lactonringes, da in diesem Falle (II) nur ein Trinatriumsalz existiren könnte:

I. 

II. 

Die Nichtfluorescenz der hydratischen Verbindungen könnte hiernach eben durch diese Aufspaltung des Pyronringes erklärt werden. Bei dem wasserfreien Dinitrofluoresceïn aber versagt diese Erklärung. Die Verfasser glauben daher, daſs bei der Auflösung in Alkali eine secundäre Tautomerie sich geltend macht, unter Uebergang in die o-chinoide Form:

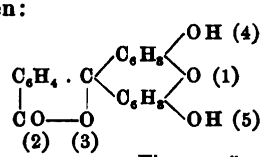


und daſs diese die Fluorescenz zerstört.

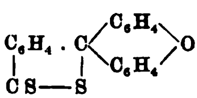
R. Meyer und J. Szanecki[1]) haben ein schon vor längerer Zeit von M. Wyler dargestelltes, aber bisher nur in einer Dissertation[2]) beschriebenes Thiofluoresceïn untersucht. Der Körper entsteht durch Schmelzen von Fluoresceïnnatrium mit Natriumsulfid und wird nach passender Reinigung als ein hochrothes, amorphes Pulver erhalten, welches sich in Alkali, dem Eosin ähnlich, mit rosenrother Farbe und schwacher grüner Fluorescenz löst. Seide färbt es gelbroth an. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{12}O_4S$; der Schwefel steht sehr wahrscheinlich an

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2570, 2577. — [2]) Zürich 1894.

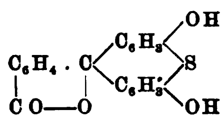
Stelle des Sauerstoffs im Pyronringe. Mit Phosphorchlorid bezw. Bromid bildet es das Chlorid $C_{20}H_{10}Cl_2S$ resp. Bromid $C_{20}H_{10}Br_2S$. — Für die schwefelhaltigen Fluoranderivate wird die folgende Bezifferung vorgeschlagen:



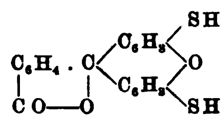
Fluoresceïn



2, 3-Dithiofluoran



1-Thiofluoresceïn (Wyler)

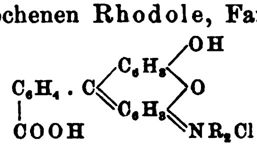


4, 5-Dithiofluoresceïn [1]) (Gattermann).

Die Darstellung von Eosinen durch Bromiren oder Jodiren des Fluoresceïns soll nach einem Patente der Soc. Chim. des usines du Rhône anc. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon [2]) auf elektrolytischem Wege glatter erfolgen als nach den bisher angewandten Verfahren. Die Umwandlung läfst sich mit der theoretischen Halogenmenge bewirken, die Bildung von Nebenproducten wird vermieden. Es wird z. B. 1 kg Fluoresceïn mittelst 1 kg Soda in 30 kg Wasser gelöst und 1 kg Brom eingetragen. Diese Lösung befindet sich im Anodenraume; der von ihr durch Diaphragma getrennte Kathodenraum enthält eine verdünnte Aetznatron- oder Sodalösung. Die Stromdichte beträgt 2 bis 3 Amp. pro Quadratmeter. Je nach der Dauer der Elektrolyse kann man nach Belieben Töne von Orange bis zu bläulichem Roth erzielen. — Analog verfährt man bei der Jodirung [3]).

Ueber Galleïn und Cöruleïn haben W. R. Orndorff und C. E. Brewer [4]) eine vorläufige Mittheilung publicirt, nach welcher das Galleïn, entgegen der jetzt geltenden Ansicht, das ganz normale Phtaleïn des Pyrogallols ist und dem Cöruleïn die entsprechende Constitution zukommt. Ehe darauf näher eingegangen werden kann, müssen speciellere Angaben abgewartet werden.

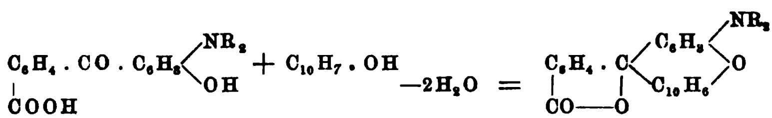
Zwischen dem Fluoresceïn und den Rhodaminen stehen die schon mehrfach besprochenen Rhodole, Farbstoffe vom Typus:



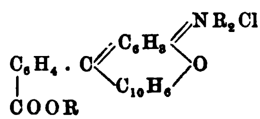
---

[1]) Jahrb. 9, 405 (1899). — [2]) D. R.-P. 108838 v. 12. Febr. 1899. — [3]) Vgl. W. Vaubel, Chem.-Ztg. 22, 297 (1898). — [4]) Amer. Chem. Journ. 23, 425.

Die mangelnde Seifechtheit dieser Producte, welche auf die Anwesenheit des Phenolhydroxyls zurückzuführen ist, kann durch Alkylirung des OH erreicht werden (s. w. u.); ferner aber auch nach einem Patente der **Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning** in Höchst a. M.[1]) durch gänzliche Entfernung dieser Atomgruppe, bezw. Austausch derselben gegen Wasserstoff, Chlor, Methyl etc. Condensirt man Dialkyl-m-amidooxybenzoylbenzoësäure und einwerthige Phenole mit unbesetzter o-Stellung, insbesondere mit den zu o-Condensationen geneigten Naphtolen, so erhält man zunächst die als **Rhodine** bezeichneten Verbindungen:

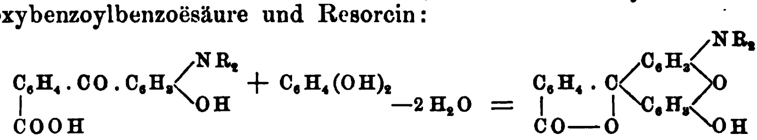


Phenole, welche mehr zur p-Condensation neigen, wie Phenol, o-Cresol u. s. w., ergeben, neben den alkaliunlöslichen o-Condensaten, hauptsächlich alkalilösliche, wohl dem Phenolphtaleïn näher stehende Producte. — Die Rhodine selbst sind als Farbstoffe unbrauchbar, liefern aber durch Esterification neue Farbstoffe, welche tannirte Baumwolle seifecht färben. Die **Rhodinester** aus *α*- und *β*-Naphtol:

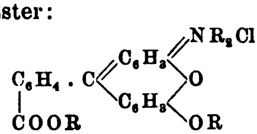


geben bläulichrothe Ausfärbungen.

Die **Ester der Rhodole** waren Gegenstand zweier Patente der Firma **L. Cassella u. Co.** in Frankfurt a. M.[2]) und der **Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning** in Höchst a. M.[3]). Man stellt zunächst die Rhodole dar, z. B. aus Dialkyl-m-amidooxybenzoylbenzoësäure und Resorcin:

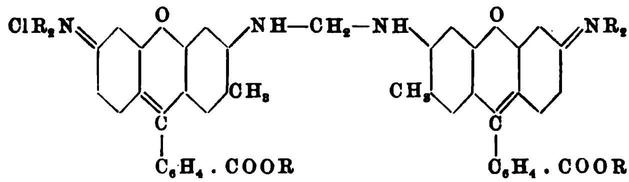


und aus diesen die Ester:



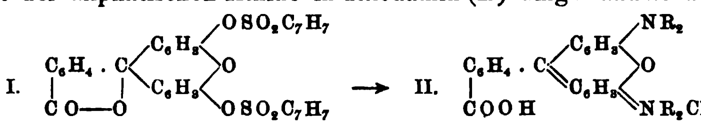
[1]) D. R.-P. 115991 v. 20. Aug. 1899. — [2]) D. R.-P. 108419 v. 30. April 1897. — [3]) D. R.-P. 116057 v. 28. Mai 1899.

Durch Condensation der Rhodolester mit Formaldehyd stellte die Baseler chem. Fabrik in Basel[1]) einerseits, L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[2]) andererseits neue Farbstoffe dar, z. B.:



Dieser Körper färbt tannirte Baumwolle in feurigrothen Tönen, blauer als das Ausgangsproduct.

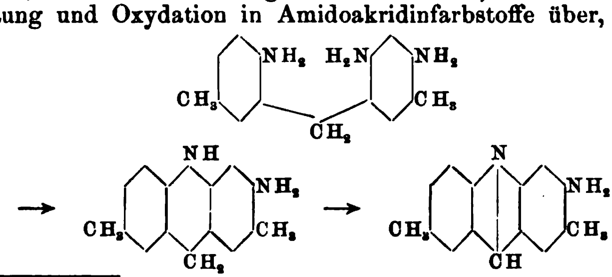
Die in dem Abschnitte „Zwischenproducte", S. 412, angeführte Umsetzung zwischen Sulfosäureestern und Aminen benutzten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[3]) zur Ueberführung des Fluoresceïns in Rhodamine. Durch Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid und Fluoresceïnnatrium stellten sie den Fluoresceïn-p-toluolsulfosäureester (I) dar, welcher dann mittelst der aliphatischen Amine in Rhodamin (II) umgewandelt wird:



Die Fluoresceïnsulfosäureester sind ziemlich indifferente Körper, farblos, unlöslich in Wasser und Alkali.

Chinolin- und Akridinfarbstoffe.

Nach dem oben (S. 414) besprochenen D. R.-P. 107718 lassen sich, aufser den dort formulirten Diamidodiphenylmethankörpern, auch entsprechende Triamidoverbindungen darstellen. Dieselben gehen nach einem gleichzeitigen Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[4]) durch Ammoniakabspaltung und Oxydation in Amidoakridinfarbstoffe über, z. B.:



---

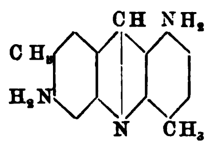
[1]) D. R.-P. 106720 v. 23. April 1898. — [2]) D. R.-P. 109883 v. 11. Mai 1899. — [3]) D. R.-P. 116415 v. 1. Aug. 1899. — [4]) D. R.-P. 107626 v. 13. März 1898.

Statt von den fertigen Triamidodiphenylmethanen auszugehen, kann man deren Darstellung gleich mit der Farbstoffbildung verbinden. — Die so erhaltenen gelben basischen Farbstoffe geben sowohl als Salze, wie in Form der freien Basen grün fluorescirende Lösungen.

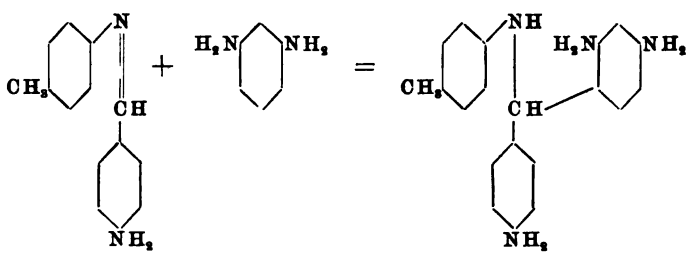
H. Therrisse und G. Darier[1]) condensirten Formaldehyd einerseits mit einem aromatischen m-Diamin, andererseits mit einem in p-Stellung substituirten Monamin zu einem „Imid“:

$$NH_2 . X . NH . CH_2 . NH . Y.$$

Werden diese Zwischenkörper mit dem salzsauren Salze eines p-substituirten Amins in Gegenwart eines Lösungsmittels (z. B. p-Toluidin) auf 120 bis 160° erhitzt, so resultiren gelbe basische Akridinfarbstoffe; so aus m-Toluylendiamin und p-Toluidin ein Product der muthmafslichen Formel:

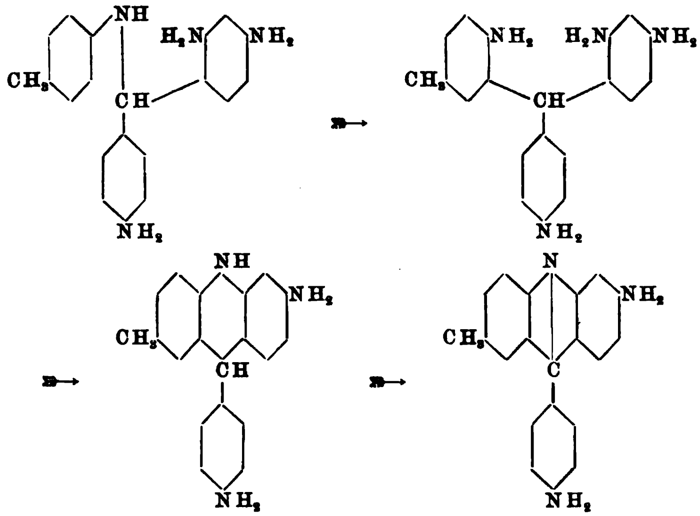


Werden p-Amidobenzylidenverbindungen primärer Amine, deren p-Stellung besetzt ist, mit salzsauren m-Diaminen erhitzt, so entstehen nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[2]) Phosphinfarbstoffe. Dabei bildet sich zuerst ein Leukauramin:



Dieses Leukauramin lagert sich in ein Triphenylmethanderivat um; da die p-Stellung des an den Stickstoff gebundenen Amins besetzt ist, greift das Methankohlenstoffatom des Leukauramins in die o-Stelle zum Stickstoff ein, und unter Ammoniakabspaltung geht der Triphenylmethankörper in ein Dihydroakridinderivat über, das sich im Laufe des Processes zu dem Akridinfarbstoff oxydirt:

[1]) D. R.-P. 107517 vom 13. Februar 1898. — [2]) D. R.-P. 106719 vom 13. März 1898.



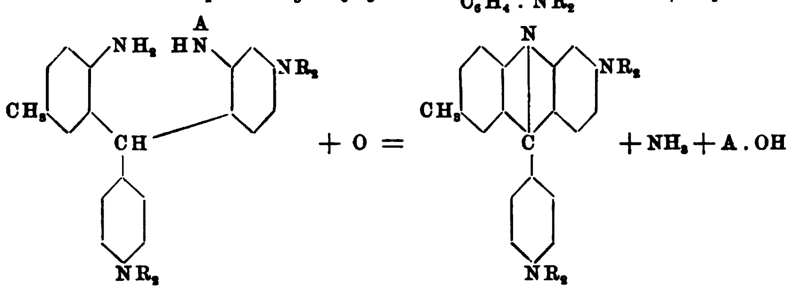
Die im D. R.-P. 79250[1]) beschriebenen Säurederivate von m-Amidoalkyldiamidobenzhydrolen:

$$CH(OH) < \begin{matrix} C_6H_3 \,.\, NH(C_2H_3O) \,.\, NR_2 \\ C_6H_4 \,.\, NR_2 \end{matrix}$$

geben nach den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) durch Condensation mit zur o-Condensation disponirten Aminen oder Diaminen der Benzol- oder Naphtalinreihe neue Basen, welche ihrerseits durch Erhitzen mit verdünnten Säuren äufserst glatt bereits bei verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen, unter Abspaltung des Säurerestes und von Ammoniak, in Akridinfarbstoffe übergehen, z. B.:

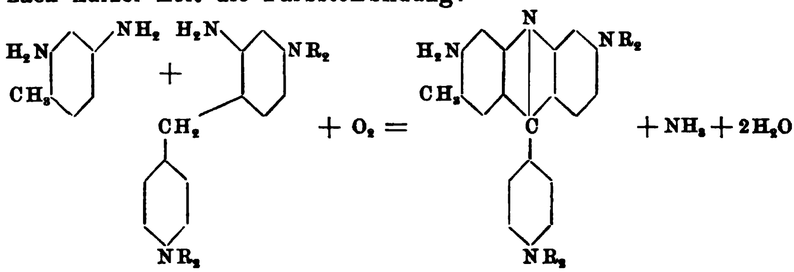
$$H_2N^1 \,.\, CH_3^4 \,.\, C_6H_4 + HO \,.\, CH < \begin{matrix} C_6H_3 \,.\, NHA \,.\, NR_2 \\ C_6H_4 \,.\, NR_2 \end{matrix}$$

$$= H_2N^1 \,.\, CH_3^4 \,.\, C_6H_3 \,.\, CH^2 < \begin{matrix} C_6H_3 \,.\, NHA \,.\, NR_2 \\ C_6H_4 \,.\, NR_2 \end{matrix} + H_2O$$



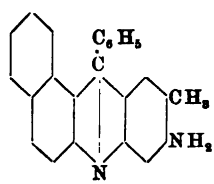
[1]) Jahrb. 5, 424 (1895). — [2]) D. R.-P. 114261 v. 9. Juni 1899; 116353 v. 4. Juli 1899.

Einfacher kann man auch, statt der acidylirten Hydrole, direct die Amidotetraalkyldiamidodiphenylmethane verwenden. Erhitzt man dieselben z. B. mit dem gleichen Molecül salzsauren m-Toluylendiamins auf höhere Temperaturen, so beginnt bereits nach kurzer Zeit die Farbstoffbildung:



Aufser p-Toluidin und m-Toluylendiamin wurde auch m-Phenylendiamin, β-Naphtylamin, m-Amidodimethylanilin zur Condensation benutzt. Die erhaltenen Producte geben grün fluorescirende Lösungen und färben tannirte Baumwolle in rothgelben bis braunen Tönen.

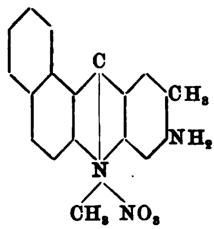
F. Ullmann hat die merkwürdigen Synthesen von Naphtakridinderivaten, über welche schon im vorigen Jahre berichtet wurde [1]), gemeinsam mit E. Naef ausführlicher publicirt und weiter ausgedehnt [2]). So wurde z. B. ein Phenylamidotolunaphtakridin dargestellt:



welches grün fluorescirende Lösungen bildet und tannirte Baumwolle rothgelb färbt. Bei dem Versuche, diese Körper zu alkyliren, wurde sowohl die Amidgruppe als der Akridinstickstoff angegriffen; als aber die erstere durch Einführung einer Acetylgruppe geschützt wurde, konnte mittelst Jodalkyl, oder besser Methylsulfat [3]), glatt eine Akridiniumverbindung erhalten werden, aus der dann die Acetylgruppe sich wieder abspalten läfst. Bei Anwendung von Methylsulfat, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, ist die vorherige Acetylirung nicht einmal nöthig. — Das so erhaltene 2′10-Dimethyl-3′-amido-1,2-naphtakridiniumnitrat:

---

[1]) Jahrb. 9, 408 f. (1899). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 905, 2470; D. R.-P. 108273 v. 4. August 1898. — [3]) Vergl. S. 407.



ist in Wasser leicht löslich; die stark bitter schmeckende Lösung ist orange gefärbt und zeigt schwach gelbe Fluorescenz. Durch Alkalien wird die Base nicht abgeschieden. — Die durch Erhitzen mit Halogenalkylen oder mit Alkoholen und Mineralsäuren unter Druck aus den Amidonaphtakridinen entsprechenden Producte sind Gegenstand eines der Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin ertheilten Patentes [1]). Aus ihnen werden die Farbbasen durch Soda, Ammoniak und Alkalilauge gefällt; es sind also keine Akridinium-, sondern am Amidstickstoff alkylirte Akridinderivate.

Ferner hat Fr. Ullmann [2]) durch Wechselwirkung von β-Naphtol mit p-Toluidin und Aldehyden Methylnaphtylakridin, bezw. Derivate desselben erhalten:

$$C_{10}H_7.OH + CH_2O + C_6H_4(CH_3)NH_2$$
$$= C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3 + 2H_2O.$$

Das so zunächst gebildete Hydroakridin verliert durch Oxydation sehr leicht 2 Atome Wasserstoff und geht in das Akridin (I):

$$\text{I. } C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3 \qquad \text{II. } C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}C.C_6H_5\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3$$

über. — Benzaldehyd liefert mit β-Naphtol und p-Toluidin Phenylmethylnaphtakridin (II).

Im Anschlusse an seine früher besprochenen Arbeiten über Glauconinsäuren [3]) hat O. Doebener einige neue Vertreter dieser interessanten Körperclasse beschrieben [4]).

Chinonimidfarbstoffe.

In einem Patente von H. R. Vidal [5]) werden zahlreiche Verbindungen — Diphenylaminderivate — beschrieben, welche durch

[1]) D. R.-P. 117065 v. 30. Nov. 1899. — [2]) D. R.-P. 117472 v. 4. Aug. 1898. — [3]) Jahrb. 8, 444 (1898). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 677. — [5]) D. R.-P. 106823 v. 27. Juni 1896.

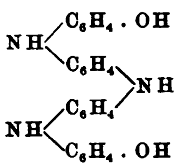
Condensation von Phenolen mittelst Phospham entstehen. Die Grundreaction:

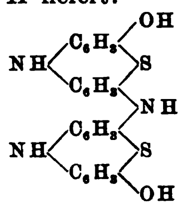
$$4\,C_6H_5\,.\,OH + PN_2H = H_3PO_4 + 2\,NH\langle\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\end{matrix}$$

wurde vom Verfasser schon vor längerer Zeit beschrieben[1]). — Hydrochinon giebt unter diesen Umständen das „einfachste Leukoindophenol“[2]):

$$4\,C_6H_4(OH)_2 + PN_2H = H_3PO_4 + 2\,NH\langle\begin{matrix}C_6H_4\,.\,OH\\ C_6H_4\,.\,OH\end{matrix}$$

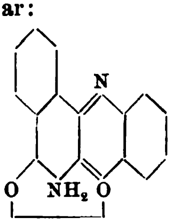
Läfst man auf dieses p-Dioxydiphenylamin von Neuem Phospham einwirken, so soll der Körper I entstehen, während p-Dioxythiodiphenylamin (Leukothionol) den Körper II liefert:

I. 

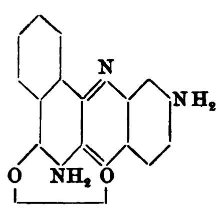
II. 

u. s. f. — Alle diese Körper sind Leukoverbindungen, welche, entsprechend den Leukoindophenolen, in Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu Farbstoffen oxydirt werden. Am besten scheinen sie sich zur Erzeugung der Farbstoffe auf der Faser, also zu einer Art Küpenanwendung zu eignen.

Mehrere neue Oxazinfarbstoffe stellten F. Kehrmann und Gr. Barche[3]) mittelst des 3-Acetamino-2-oxy-1,4-naphtochinons dar:



5-Aminophenonaphtoxazon



2, 5-Diaminophenonaphtoxazon.

Beides sind violette Farbstoffe, deren saure Salze grüne Lösungen bilden.

Zu den Oxazinen scheint auch eine Reihe von Chr. Rudolph[4]) aus Dioxy-α-naphtochinolin und den Nitrosoverbindungen

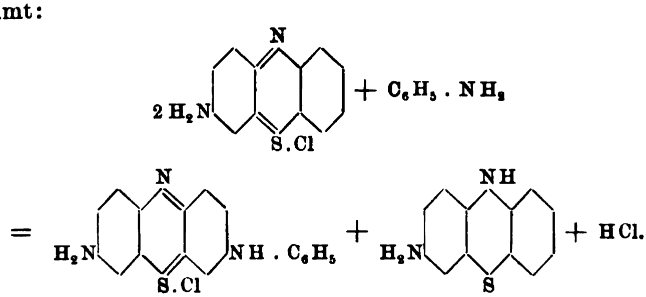
[1]) D. R.-P. 64346 v. 5. März 1891. — [2]) Vergl. Jahrb. 9, 411 (1899). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3067. — [4]) D. R.-P. 110175 v. 14. Mai 1899; 110603 v. 2. Nov. 1898; 110604 v. 28. Dec. 1899.

secundärer oder tertiärer Amine dargestellter basischer Farbstoffe zu gehören. Sie färben tannirte Baumwolle bläulichgrün; die Lösungen der freien Basen besitzen zinnoberrothe Fluorescenz.

Die Firma L. Durand, Huguenin u. Co. in Basel[1]) stellte die Leukoverbindungen der Gallocyanine dar und empfiehlt deren Anwendung in der Färberei, da sie reinere, blauere und kräftigere Nüancen liefern als die ursprünglichen Farbstoffe, und überdies ihre Chlorhydrate leichter löslich sind als die der letzteren.

Die Chem. Fabrik vorm. Sandoz in Basel[2]) stellte durch Esterificirung einer OH-Gruppe in Gallocyaninfarbstoffen mittelst der Sulfochloride aromatischer Kohlenwasserstoffe in wässerig alkalischer Lösung oder Suspension neue Farbstoffe dar, welche Wolle in saurem Bade rein blau anfärben und wie die Gallocyanine echte Farblacke bilden. Charakteristisch ist die Fluorescenz ihrer Lösungen, besonders in Alkohol. Die Patentschrift bespricht eine Reihe von Umsetzungen und weiterer Derivate, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

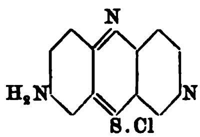
Im Anschlusse an die von ihnen durch das D. R.-P. 96859[3]) bekannt gegebene Umsetzung des „Imidothiodiphenylimids" mit aliphatischen und aromatischen Aminen haben F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff[4]) eine Reihe von Thioninfarbstoffen beschrieben. Zunächst sei erwähnt, dafs die Reaction im Sinne der neueren Kehrmann'schen Anschauungen[5]) folgende Gestalt annimmt:



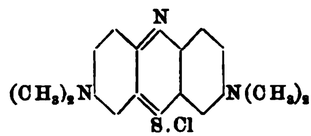
Da das so neben dem Farbstoff entstehende Aminothiodiphenylamin durch den Luftsauerstoff leicht in „Aminophenazthionium" zurückverwandelt wird, so hat man zur Erzielung einer vollkommenen Umwandlung in substituirtes Thionin nur während einiger Zeit Luft durch die Reactionsmasse zu saugen. — Bei der

[1]) D. R.-P. 108550 v. 12. Oct. 1898. — [2]) D. R.-P. 117587 v. 17. Jan. 1900. — [3]) Jahrb. 8, 447 (1898). — [4]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 32, 230 (Chem. Centralbl. 1900, II, S. 340); Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3291. — [5]) Jahrb. 7, 436 (1897); 9, 410 (1899).

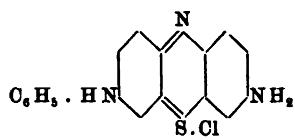
Anwendung der Reaction zur Darstellung neuer Thionine hat sich gezeigt, dafs die Einführung einer einzigen Phenylgruppe in die eine Aminogruppe des Thionins die gleiche tinctorielle Wirkung ausübt wie vier Methylgruppen. Das Phenylthionin, d. h. das einfach phenylirte Lauth'sche Violett ist in seiner Nüance vom Methylenblau nicht merklich verschieden, jedoch, wie nicht anders zu erwarten, eine relativ schwache Base, deren Salze zwar nicht durch Wasser, jedoch durch Ammoniak leicht zerlegt werden. Diese Beziehungen werden durch die folgenden, im Kehrmann'schen Sinne geschriebenen Formeln erläutert:



Thionin,
Lauth'sches Violett

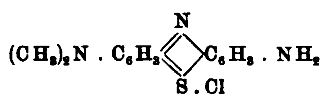


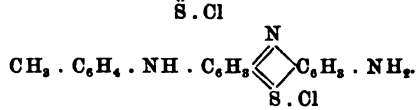
Tetramethylthionin,
Methylenblau



Phenylthionin

Dementsprechend ist das Dimethylthionin (I) — identisch mit dem „Gentianin" der Firma J. R. Geigy u. Co. in Basel — ein violett blaurother, das o-Toluthionin (II) dagegen ein grünblauer Farbstoff:

I. 

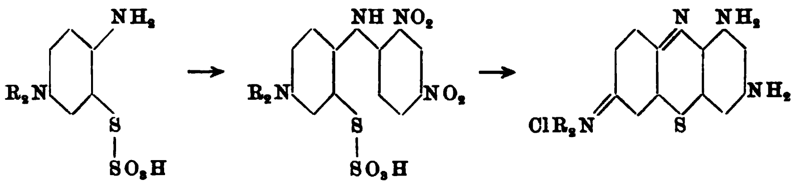
II. 

Im Anschlufs an die im vorigen Jahre erwähnte Darstellung des Acetylleukomethylenblau [1]) stellte G. Cohn eine Anzahl weiterer Acidylderivate von Leukothioninfarbstoffen dar [2]), welche als Heilmittel gegen Malaria und Nervenschmerzen in Vorschlag gebracht werden.

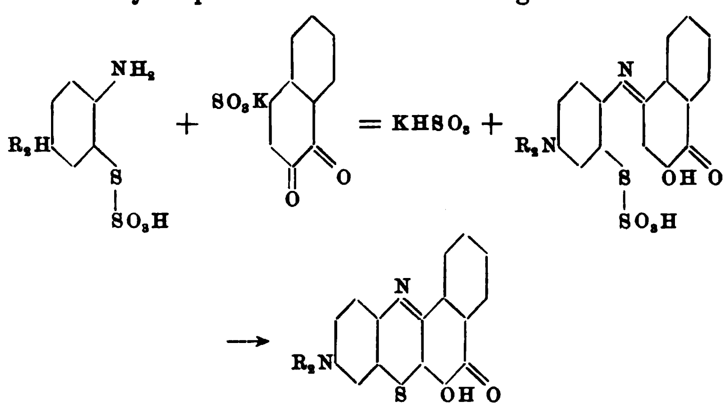
Nach einem Patente von Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. [3]) kann in der Amidodimethylanilinthiosulfosäure das eine Wasserstoffatom der Amidgruppe durch den Dinitrobenzolrest ersetzt

[1]) Jahrb. 9, 413 (1899). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1567 (1900); D. R.-P. 113721 v. 1. Juni 1899. — [3]) D. R.-P. 110987 v. 12. März 1899.

werden, wenn man sie in einem geeigneten Lösungsmittel mit Dinitrochlorbenzol und einem alkalischen Körper erhitzt. Wird das Condensationsproduct reducirt, und hierauf oxydirt, so geht es in einen blauen basischen Farbstoff über. Wahrscheinlich verlaufen diese Reactionen im folgenden Sinne:



Farbstoffe vom Typus des in dem D. R.-P. 96690 beschriebenen [1]) erhielt die Chemische Fabrik Sandoz in Basel [2]), indem sie ein 1,2-naphtochinon-4-sulfosaures Salz mit der Thiosulfonsäure eines unsymmetrisch substituirten, eine freie Amidogruppe besitzenden aromatischen p-Diamins condensirte, und die so entstehenden Oxyindophenolthiosulfonsäuren zerlegte:



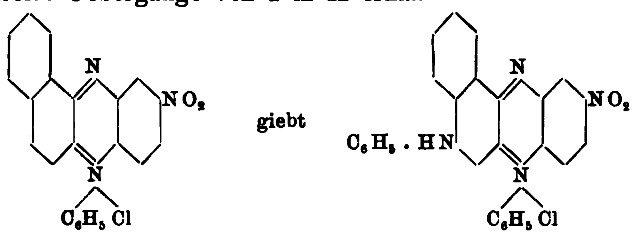
Das Verfahren soll besonders zur Erzeugung der Farbstoffe auf der Faser mittelst der Oxyindophenolthiosulfonsäuren verwerthet werden.

Auf dem Gebiete der Azinfarbstoffe sind zunächst F. Kehrmann's fortgesetzte Untersuchungen über den Platzwechsel der o-chinoïden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern [3]) zu erwähnen [4]). Der Zusammenhang zwischen der Lage der Doppelbindungen und der Substituirbarkeit durch Aminreste zeigt sich

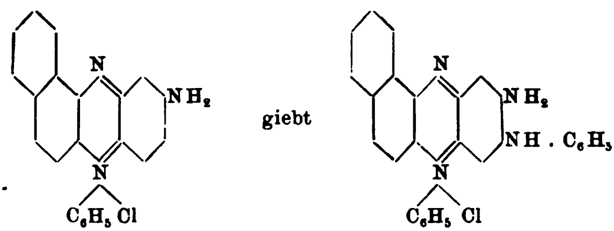
[1]) Jahrb. 8, 448 (1898). — [2]) D. R.-P. 109273 v. 23. Dec. 1893; 116765 v. 7. Nov. 1894. — [3]) Vergl. Jahrb. 8, 451 ff., 462 (1898). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 395 (1900).

besonders deutlich an folgendem Beispiel. Das 2-Nitrophenylnaphtophenazonium (I), sowie das daraus durch Reduction erhaltene Rosindulin (II) werden durch Aminbasen gleich leicht substituirt; aber der Nitrokörper auf der Naphtalinseite, dagegen der Amidokörper auf der Benzolseite. Dies wird durch einen Bindungswechsel beim Uebergange von I in II erklärt:

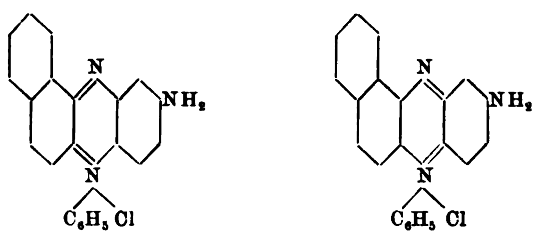
I.



II.

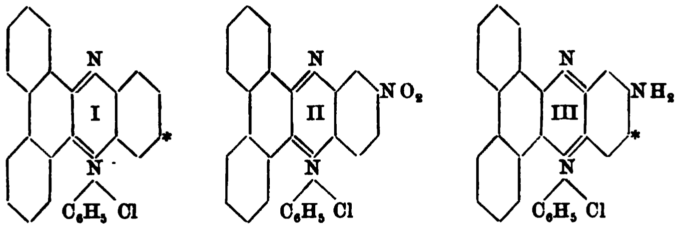


Der Aminokörper II existirt übrigens in zwei verschiedenen, sehr ungleich stabilen Formen, welche vermuthungsweise durch die Formeln:



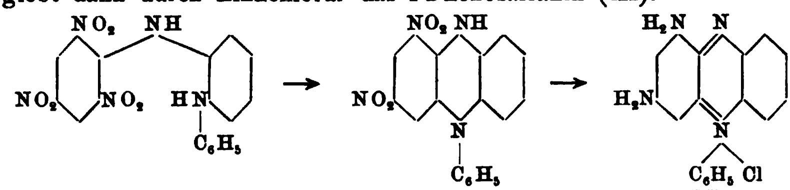
veranschaulicht werden; die erste, labile ist nicht direct, sondern nur nach vorausgegangener Umwandlung in die zweite, stabile Modification durch Aminreste stubstituirbar.

In demselben Sinne sind die Erfahrungen in der Flavindulinreihe zu deuten. Das Flavindulin selbst (I) wird zwar durch Amine substituirt, und zwar im Benzolkern, in p-Stellung zum dreiwerthigen Stickstoff (*); durch Einführung einer Nitrogruppe in Stelle 2 des Benzolkerns (II) wird die Substituirbarkeit vollkommen aufgehoben; wird aber die Nitrogruppe amidirt (III), so erfolgt die Substitution wieder, und zwar in derselben Stelle wie beim Flavindulin selbst:



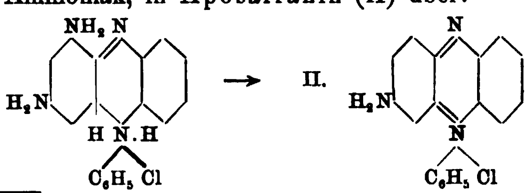
Dies wird durch die Annahme erklärt, dafs, während im Nitroflavindulin die Doppelbindungen auf der substitutionsunfähigen Phenanthrenseite festgehalten werden, dieselben in dem entsprechenden Aminoflavindulin nach der Benzolseite verlegt seien.

Ueber das schon im vorigen Berichte erwähnte i-Phenosafranin[1]) haben F. Kehrmann und O. Kramer[2]) weitere Mittheilungen gemacht. Zu seiner Synthese diente ein schon vor längerer Zeit von F. Kehrmann und J. Messinger[3]) dargestelltes Condensationsproduct aus Pikrylchlorid und Phenyl-o-Phenylendiamin (I), welches sich sehr leicht, unter Verlust von salpetriger Säure, zu Dinitrophenyldihydrophenazin (II) condensirt; letzteres giebt dann durch Zinnchlorür das i-Phenosafranin (III):



I. II. III.

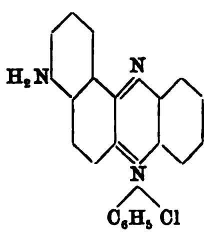
Zur Darstellung des i-Phenosafranins kann man übrigens das Stadium II überspringen, indem man direct I in salzsaurer-alkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge Zinnchlorür erwärmt. — Durch überschüssiges Zinnchlorür entsteht Leuko-i-phenosafranin; demselben wird die folgende Formel I ertheilt, auf welche Verfasser später noch zurückkommen will. Es geht durch Erwärmen mit Natriumcarbonat, Ammoniak oder Anilin, unter Abspaltung von Ammoniak, in Aposafranin (II) über:

I.  II.

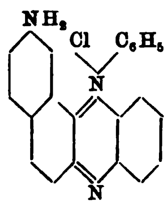
[1]) Jahrb. 9, 410 (1899). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3074 (1900). — [3]) Jahrb. 3, 479 (1893).

Da bereits früher die Verwandlung von Aposafranin in **Phenosafranin** gelungen war[1]), so liegt nunmehr eine vollkommen durchsichtige Totalsynthese dieses wichtigen Körpers vor, welche von der Condensation des o-Aminodiphenylamins ihren Ausgang nimmt. Im Original ist diese Reactionsreihe noch einmal übersichtlich zusammengestellt, worauf hier, in Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum, nur verwiesen werden kann.

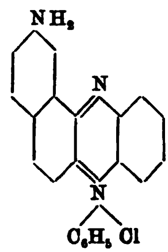
Von den weiteren Arbeiten Kehrmann's und seiner Schüler sei hier zunächst noch erwähnt, dafs die Constitution des Rosindulins Nr. 9[2]) aufgeklärt, und dafs den bisher bekannten noch vier neue isomere Rosinduline Nr. 10 bis 13 hinzugefügt wurden[3]):



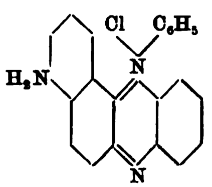
Nr. 9.



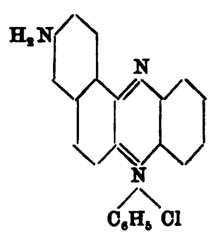
Nr. 10.



Nr. 11.



Nr. 12.

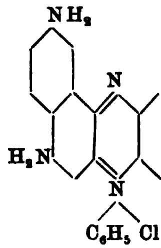


Nr. 13.

Nr. 9 löst sich in Wasser mit violettblauer Farbe, Nr. 10, 11 und 12 mit grüner und Nr. 13 mit braunrother, in Alkohol aber mit dunkelgrüner Farbe. Die Lösungen von Nr. 10, 11 und 12 zeigen keine Fluorescenz. — Auch einige Aminorosinduline wurden dargestellt und näher beschrieben, z. B.:

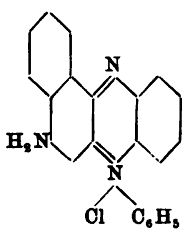
---

1) Jahrb. 7, 438 (1897). — 2) Ibid. 9, 417 f. (1899). — 3) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1543, 3276, 3280, 3285, 3295, 3300 (1900).

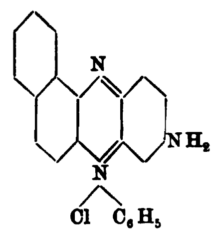


Dieser Körper, ein Aminoderivat des Rosindulins Nr. 11, löst sich in Wasser mit schmutzig violettrother Farbe, während Nr. 11 selbst, wie bemerkt, grüne Lösungen giebt.

R. Möhlau und W. Schaposchnikoff[1]) untersuchten die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf Rosindulin und i-Rosindulin[2]). Da festgestellt war, dafs die Condensation nur bei p-chinoïden Körpern erfolgt, und da die Rosinduline, für welche jetzt die Formeln:



Rosindulinchlorid

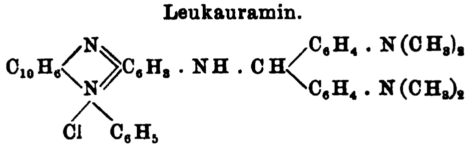


i-Rosindulinchlorid

angenommen werden, unter Umständen auch p-chinoïd reagiren können, so war es überraschend, dafs sich nur das i-Rosindulin mit dem Hydrol vereinigte. Das Condensationsproduct zerfällt aber durch Hydrolyse sehr leicht wieder in die Componenten; die Substitution ist daher nicht im Kern, sondern am Stickstoff erfolgt, und das Product erscheint als ein Derivat des Leukauramins:

$$H_2N\,.\,CH\begin{cases}C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\\ C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\end{cases}$$

Leukauramin.

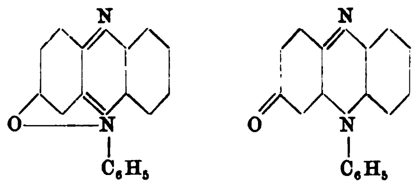


---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 799 (1900); Journ. russ. phys. chem. Ges. **31**, 1016 (Chem. Centrabl. 1900, I, S. 981). — [2]) Vergl. Jahrb. **8**, 439, 445 (1898); **9**, 412 (1899).

Es konnte festgestellt werden, dafs sämmtliche primären Amine der aromatischen Reihe dieser Reaction fähig sind. Um so merkwürdiger erscheint die Indifferenz des Rosindulins. Verfasser sprechen ihre Vermuthungen über die Ursachen dieses verschiedenen Verhaltens der Isomeren aus, bezüglich deren hier aber nur auf das Original verwiesen werden kann.

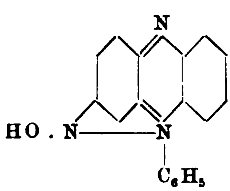
Im Anschlufs an ihre früheren Arbeiten über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aposafranon und Rosindon [1]) haben O. Fischer und E. Hepp [2]) die Frage, ob diesen Körpern die o- oder p-chinoïde Constitution:

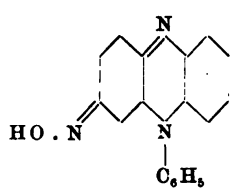


Aposafranon

o-chinoïd p-chinoïd

zukommt, dadurch zu beleuchten gesucht, dafs sie ihr Verhalten zu Hydroxylamin studirten. Beim Rosindon gelang die Darstellung eines Oxims nicht; dagegen reagiren Aposafranon und i-Rosindon in stark alkalischer Lösung überraschend leicht. Die Verfasser geben nun freilich die Möglichkeit zu, dafs diesen Indon-Oximen eine der o-Chinonformel analoge Structur (I) zukommt; für wahrscheinlicher halten sie es aber, dafs unter dem Einflusse des starken Alkalis die Indone in der p-Chinonform reagiren und demnach den Oximen die entsprechende Formel (II) zukommt:

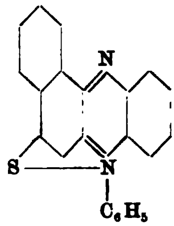
I. 

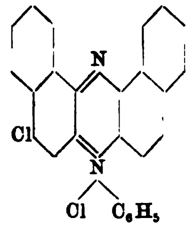
II. 

Eine Stütze für diese Auffassung erblicken die Verfasser in den physikalisch-chemischen Untersuchungen von A. Hantzsch (vergl. S. 434 ff.). Aus dem speciellen Theile der Arbeit sei noch ein Thiorosindon (I) und ein Chlorphenylnaphtazoniumchlorid (II):

---

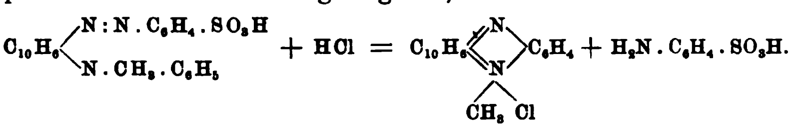
[1]) Jahrb. 7, 440 (1897); 8, 448 (1898). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1485 (1900).

I. 

II. 

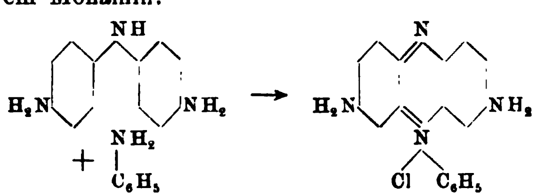
erwähnt. Ersteres wurde aus Rosindonchlorid [Chlornaphtophenazoniumchlorid [1])] mittelst Kaliumhydrosulfid gewonnen; es bildet dunkelblaue Blättchen, die sich auch in heifsem Pyridin mit tiefblauer Farbe lösen. Der Schwefel ist darin sehr fest gebunden. — II entsteht aus Naphtindon durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid; es gleicht in den Reactionen durchaus dem Rosindonchlorid.

Hinsichtlich der Bildung der Azinkörper verdient zunächst ein Patent der Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin [2]) Erwähnung, nach welchem Azokörper aus gewissen tertiären Derivaten des β-Naphtylamins bezw. deren Sulfosäuren, beim Behandeln mit Mineralsäuren unter Ringbildung aufgespalten werden und Naphtophenazoniumverbindungen geben, z. B.:



Die Darstellung des Azokörpers und die Bildung des Azoniumringes lassen sich zu einer Operation vereinigen.

Die Bildungsreactionen der Safranine sind von D. Hardin zum Gegenstande einer Studie gemacht worden [3]). Vor längerer Zeit hat R. Nietzki gezeigt, dafs die Safraninbildung durch Zusammenoxydiren von p-Diamidodiphenylamin mit primärem Monamin:



nicht mit allen primären Monaminen gelingt. Verfasser hat eine grofse Anzahl im Kerne methylirter Aniline auf ihr Verhalten bei

[1]) Jahrb. 7, 440 (1897). — [2]) D. R.-P. 112116 v. 13. Mai 1899. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1212 (1900).

dieser Reaction geprüft und gelangte zu dem Ergebnisse, dafs Anilin und die drei Toluidine Safranine geben; bei den Amidoderivaten der höher methylirten Benzole dagegen übt die Zahl und Stellung der Methylgruppen einen bestimmenden Einflufs aus, und zwar ergab sich, dafs eine der Methylgruppen die p-Stellung zur NH_2-Gruppe einnehmen mufs; ferner müssen die anderen paarweise in p-Stellung zu einander stehen; wenn aber ihre Zahl ungerade ist, so kann die übrig bleibende Gruppe jede freie Stellung besetzen. (Diese Feststellungen lassen einen inneren Zusammenhang kaum erkennen; sie sind um so auffallender, als sie mit den in den letzten Jahren so vielfach studirten Erscheinungen der sterischen Hinderung nicht in Beziehung gebracht werden können. Ref.) — Verfasser erörtert dann weiter die Safraninbildung aus 1 Mol. p-Diamin und 2 Mol. Monamin, sowie aus Nitrosodimethylanilin und primären Monaminen; doch mufs hier ein Hinweis auf die Originalabhandlung genügen.

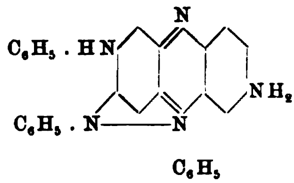
Die bekannte Thatsache, dafs bei der Diazotirung des Safranins unter gewöhnlichen Umständen nur eine NH_2-Gruppe reagirt, ist von G. F. Jaubert von Neuem zu Gunsten der längst widerlegten p-chinoïden Structur der Safraninsalze geltend gemacht worden [1]. F. Kehrmann [2]) weist sie zurück und erklärt das Verhalten der Safraninsalze gegen salpetrige Säure damit, dafs überhaupt freie NH_2-Gruppen nicht diazotirbar sind, sondern nur solche, welche in Form eines Salzes in wässeriger Lösung ionisirt sind [vergl. Hantzsch [3]]. Nun sind aber in den rothen Salzen des Safranins die beiden, in den blauen eine Aminogruppe frei. Daher kommt es, dafs auch die rothen Salze nur bei Gegenwart freier Säure, welche immer die wenn auch nur spurenweise Bildung des blauen Salzes zur Folge hat, „monodiazotirt" werden. Dagegen sind in den grünen Lösungen beide Aminogruppen im Salzzustande und daher auch beide diazotirbar.

Auf die aus diazotirten Safraninen durch Kuppelung mit β-Naphtol entstehenden Safraninazofarbstoffe bezieht sich ein Patent der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [4]. Nach dem früheren D. R.-P. 105433 derselben Firma [5]) entstehen wasserlösliche blaue Farbstoffe durch Kuppelung von 2 Mol. Diazoverbindung asymmetrischer Dialkylsafranine mit 1 Mol. β-Naphtol. Wie neuerdings gefunden, lassen sich die gewöhnlichen rothen nicht alkylirten Safranine demselben Verfahren unterwerfen, wodurch gleichfalls blaue, basische, wasserlösliche Farbstoffe resultiren.

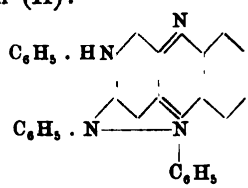
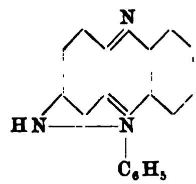
---

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23, 178; vergl. Jahrb. 5, 482 (1895); 6, 459 f. (1896). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1543 f. (1900). — [3]) Ibid. 33, 752, 1691 (1900). — [4]) D. R.-P. 108497 v. 21. Decbr. 1898. — [5]) Jahrb. 9, 423 (1899).

Das leicht lösliche, blauviolette **Indulin**, welches bei kurzer Dauer der Amidoazobenzolschmelze entsteht, besitzt nach O. Fischer und E. Hepp die Formel $C_{30}H_{23}N_5$ und wurde von ihnen als ein Anilidomauveïn resp. als Anilinophenylphenosafranin betrachtet [1]). Im Sinne der heutigen Anschauungen ist ihm hiernach die Structur:



zu ertheilen. In einer neueren Untersuchung haben die Genannten die Richtigkeit dieser Formel durch Abbau zum Aposafranin bestätigt [2]). Durch salpetrige Säure entsteht eine Diazoverbindung, welche mit Alkohol gekocht Anilidophenylaposafranin (I) liefert; letzteres zerfällt durch Zinkstaub und Essigsäure in Anilin und Aposafranin (II):

I.  II. 

Auch auf anderen Wegen konnte die Ueberführung in Aposafranin herbeigeführt werden.

Ueber elektrolytische Darstellung von Indulinen berichtet W. Loeb [3]).

S. Kikina [4]) stellte durch Condensation von Mono- und Dinitrophenanthrenchinon mit salzsaurem Phenyl-o-phenylendiamin ein Mono- und ein Dinitroflavindulin, und aus diesen Mono- und Diamidoflavindulin dar. Die Bromide, $C_{26}H_{16}N_2 . NH_2Br$ bezw. $C_{26}H_{15}N_2(NH_2)_2Br$, bilden dunkelgrüne Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe lösen.

Thiazolfarbstoffe.

Auf diesem Gebiete sind nur zwei Patente zu verzeichnen. Die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. [5]) ver-

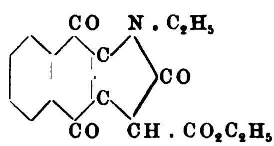
---

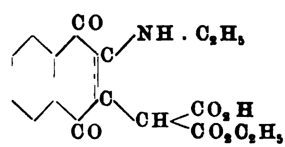
[1]) Jahrb. 6, 461 f. (1896). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1498 (1900). — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 441; vgl. Jahrb. 9, 420 (1899). — [4]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 32, 170; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 117. — [5]) D. R.-P. 113891 v. 25. Novbr. 1899.

wendet die Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure, $C_6H_2 . SO_3H^4 . NO_2^6(NH_2)_2^{1,3}$ zur Darstellung wasserlöslicher gelber, substantiver Baumwollfarbstoffe durch Kuppelung mit den Diazoverbindungen von Dehydrothioderivaten der Benzolreihe. — Und die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel[1]) combinirt die letzteren mit 1,8-Naphtacetol-3,6-disulfosäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_2 . OH . NH . COCH_3$; die erhaltenen Producte sollen sich durch besondere Chlorechtheit auszeichnen.

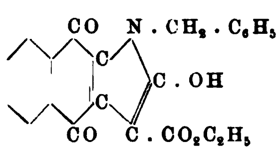
Oxyketonfarbstoffe.

Vor der Besprechung der auf die einzelnen Farbstoffe dieser Classe bezüglichen Arbeiten seien hier einige weitere Ergebnisse von C. Liebermann's Studien über die Einwirkung malonesterartiger Verbindungen auf halogenirte Chinone und Indone hervorgehoben[2]). Die schon früher erwähnte Verbindung I, welche in gelben, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, löst sich in Alkali mit blauer Farbe, und färbt metallische Beizen, namentlich Thonerde, goldgelb. Verfasser vermuthet, dafs beim Färbeprocesse vorübergehende Wasseraufnahme, und dadurch bedingte Oeffnung des stickstoffhaltigen Ringes eintritt, wodurch die Verbindung das für die Lackbildung erforderliche zweite salzbildende Wasserstoffatom erhalten würde (II):

I. 

II. 

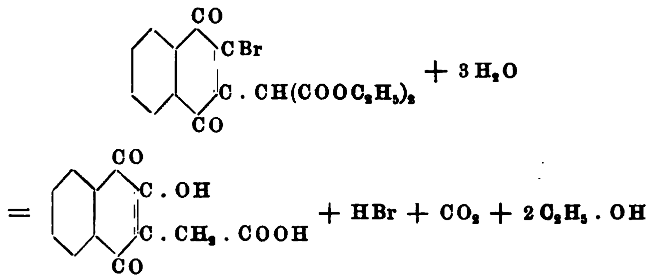
Das Studium der Salze hat indessen für diese Annahme keinen Anhalt gegeben. — Auch der Körper:



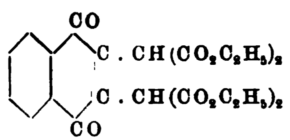
färbt Beizen: Al orange, Fe braun. — Der Bromnaphtochinonmalonester geht durch Einwirkung von Alkalilauge in Oxy-α-naphtochinonessigsäure über:

---

[1]) D. R.-P. 113892 v. 27. Juli 1899. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 567 (1900); vergl. Jahrb. 8, 465 (1898); 9, 154 (1899).



Die Säure färbt Wolle gelb, Beizen nicht. — Bromnaphtochinonacetessigester liefert beim Behandeln mit Alkali eine Verbindung $C_{18}H_9BrO_8$, welche sich in Alkali mit intensiv grüner Fluorescenz löst; ihre Constitution ist vorläufig noch zweifelhaft. — Schliefslich ist es auch gelungen, das zweite Bromatom des Dibromnaphtochinons durch Malonesterreste und dergleichen zu ersetzen. Der α-Naphtochinondimalonsäureäthylester:



löst sich in Alkali mit grüner Farbe und vorübergehender Fluorescenz. Beizen werden nicht gefärbt.

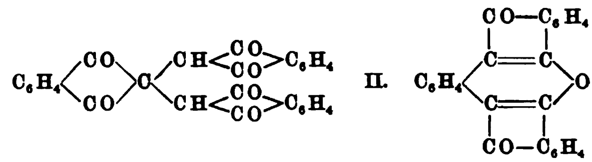
Weiter hat C. Liebermann in Gemeinschaft mit P. Höring und F. Wiedermann die schwierigen Untersuchungen über die Constitution der Carminsäure fortgesetzt[1]). Als wahrscheinlichster Ausdruck für die Zusammensetzung wird jetzt die Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ angenommen; das Silbersalz hat die Formel $C_{22}H_{21}AgO_8$. Ferner wurde eine Hexabenzoylcarminsäure, $C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{13}$, dargestellt, sowie ein Bromderivat, $C_{22}H_{20}Br_2O_{13} . HBr$. Durch Erwärmen verliert dieses Bromwasserstoff und Kohlensäure unter Bildung der Decarboxydibromcarminsäure, $C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$. — Auch α- und β-Bromcarmin[2]) wurden näher untersucht.

Wegen des möglichen Zusammenhanges der Carminsäure mit der Ketohydrindengruppe haben dann C. Liebermann und L. Flatow[3]) einige weitere Vertreter dieser Gruppe dargestellt, von denen hier nur das Trisdiketohydrinden (I) und das Anhydrotrisdiketohydrinden (II) erwähnt werden mögen:

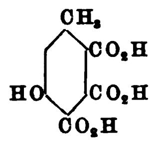
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 149 (1900); vergl. Jahrb. 7, 447 (1897). — [2]) Jahrb. 7, 448 (1897). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2433 (1900).

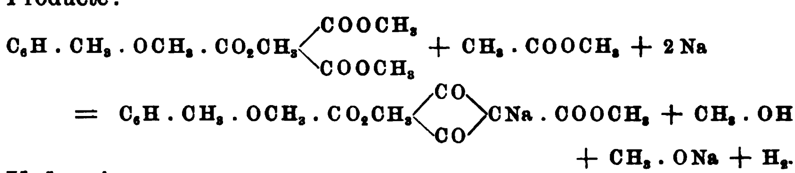
I. II.



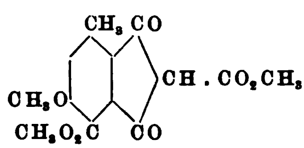
Im Zusammenhange mit diesen Untersuchungen stehen auch die folgenden, von J. Landau im Liebermann'schen Laboratorium ausgeführten Arbeiten[1]). Die Cochenillesäure:



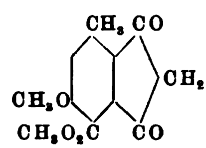
welche sich, entsprechend dem Estergesetze, durch Alkohol und Salzsäure nicht esterificiren läfst, konnte mittelst des Silbersalzes, $C_{10}H_5O_7Ag_3$, merkwürdiger Weise gleich in den Tetramethylester, $C_6H.CH_3.OCH_3(CO_2CH_3)_3$, übergeführt werden. Daneben entsteht der saure Ester $C_6H.CH_3.OCH_3.(CO_2CH_3)_2.COOH$, welcher aber auch schiefslich in den Tetraester überführbar ist. — Letzterer läfst sich mit Methylacetat, genau entsprechend dem Phtalsäureester[2]) condensiren, und giebt auch weiter die entsprechenden Producte:



Und weiter:



Methylmethoxydiketohydrindendicarbonsäureester

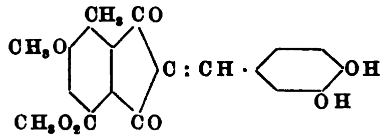


Methylmethoxydiketohydrindencarbonsäureester.

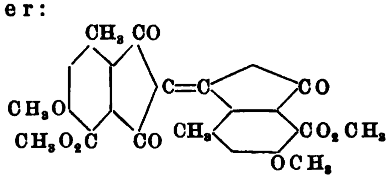
Der letztere Ester condensirt sich mit Protokatechualdehyd zu 3,4-Dioxybenzol-Methylmethoxydiketohydrindencarbonsäuremethylester:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2440, 2442, 2446 (1900.) — [2]) Vergleiche W. Wislicenus, Liebig's Ann. d. Chem. 246, 347.



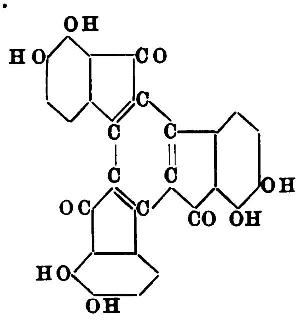
welcher in Alkali mit rothvioletter Farbe löslich ist und Thonerdebeize rothgelb, Eisenbeize braun färbt. — Das Natriumsalz des Methylmethoxydiketohydrindendicarbonsäureesters lieferte durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure den Anhydrobismethylmethoxy-diketohydrindendicarbonsäuredimethylester:



welcher Beizen nicht färbt, aber sich in Alkalien mit violettrother, cochenilleähnlicher Farbe löst. Seine beiden Estergruppen konnten nach einander verseift werden, nicht aber die Methoxylgruppen. — Das Natriumsalz des Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureesters:

$$(CH_3O)_2C_6H_2{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CNa\,.\,CO_2C_2H_5$$

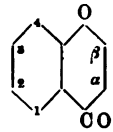
giebt durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure ein „Tridioxybenzoylenbenzol“:



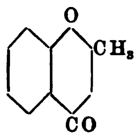
Dasselbe giebt mit Alkalien rothe Lösungen und färbt die Beizen catechubraun.

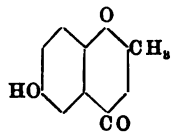
Für den in den Flavonderivaten [1]) enthaltenen Atomcomplex:

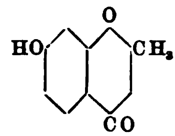
[1]) Vergl. Jahrb. 9, 428 (1899).



hat St. v. Kostanecki[1]) den Namen Chromon eingeführt. Das früher besprochene Oxydationsproduct des Brasilins[2]) ist hiernach als α,3-Dioxychromon oder 3-Oxychromonol zu bezeichnen. Verf. stellte gemeinsam mit M. Bloch und C. Crivelli mehrere Chromonderivate synthethisch dar[3]):

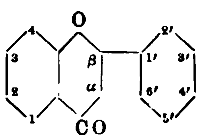
I. 
β-Methylchromon

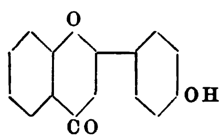
II. 
β-Methyl-2-oxychromon

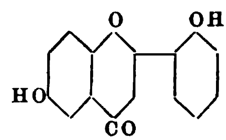
III. 
β-Methyl-3-oxychromon.

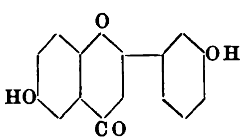
I und III lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter, II mit grünlichblauer Fluorescenz.

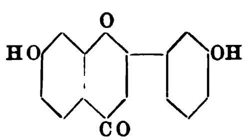
Zahlreiche Synthesen hat St. v. Kostanecki mit seinen Schülern auch wieder auf dem Flavongebiete ausgeführt[4]). Zunächst ist zu erwähnen, dafs es gelang, das Flavon selbst aus seinen Spaltungsproducten wieder aufzubauen. Ferner wurden dann die folgenden Oxyflavone synthetisch dargestellt:

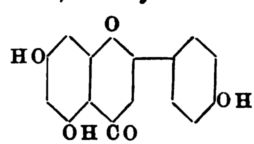

Flavon

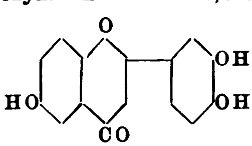

4'-Oxyflavon

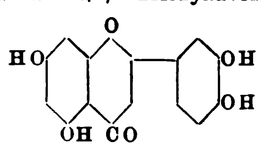

2, 2'-Dioxyflavon


2, 3'-Dioxyflavon


3, 3'-Dioxyflavon


1, 3, 4'-Trioxyflavon, Apigenin


2, 3', 4'-Trioxyflavon


1, 3, 3' 4'-Tetraoxyflavon, Luteolin.

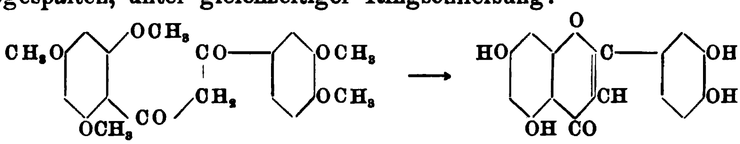
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 471 (1900). — [2]) Jahrb. **9**, 440 (1899). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 471, 1998, 2512 (1900). — [4]) Ibid. **33**, 322, 326, 330, 1478, 1988, 2509, 2515, 3410 (1900).

Sie lösen sich in Alkali mit gelber Farbe; einige geben mit Schwefelsäure fluorescirende Lösungen. Das 1, 3, 4'-Trioxyflavon erwies sich bei sorgfältiger Vergleichung als identisch mit dem Apigenin, dem Spaltungsproducte des in der Petersilie enthaltenen Glycosid Apiin [über letzteres vergl. E. Vongerichten[1]) und A. G. Perkins[2])]. Das 2, 3', 4'-Trioxyflavon färbt Aluminiumbeize gelb. — Die Synthese des Luteolins gelang, nach Ueberwindung mehrfacher Schwierigkeiten, auf folgende Art[3]). Phloracetophenontrimethyläther und Veratrumsäuremethylester condensiren sich durch Erhitzen mit metallischem Natrium zu einem β-Diketon:

$$(CH_3O)_3C_6H_2 \,.\, CO \,.\, CH_3 + C_2H_5O \,.\, CO \,.\, C_6H_3(OCH_3)_2$$
$$= C_2H_5 \,.\, OH + \overset{2,4,6}{(CH_3O)_3} \,.\, C_6H_2 \,.\, \overset{1}{CO} \,.\, CH_2 \,.\, \overset{1'}{CO} \,.\, C_6H_3\overset{3',4'}{(OCH_3)_2}.$$

Dieses geht durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure direct in Luteolin über. Dabei werden die fünf Methylgruppen abgespalten, unter gleichzeitiger Ringschliefsung:



Diketon — Luteolin.

Durch diese Synthese ist die Constitution des Luteolins sicher bewiesen, jenes ältesten europäischen Gelb, dessen Mutterpflanze, der Wau, Reseda luteola, „schon zur Zeit Julius Cäsars von den Galliern und den Völkern nördlich der Alpen zum Färben benutzt wurde". — Von den Eigenschaften des Luteolins sei hier noch erwähnt, dafs es — in Analogie mit solchen Oxyflavonen und Oxyxanthonen, die eine OH-Gruppe in o-Stellung zum CO enthalten[4]) — einen gelbgefärbten Triäthyläther liefert, daneben aber entsteht abnorm der Tetraäthyläther.

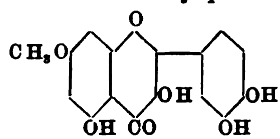
Die Aether des Luteolins sind von A. G. Perkin und L. H. Horsfall[5]) specieller untersucht worden, ohne dafs dadurch die Abnormität aufgeklärt worden wäre. — Zugleich fanden sie im Wau eine kleine Menge Apigenin.

Ferner ist noch zu erwähnen, dafs E. Vongerichten[6]) einen Luteolinmonomethyläther — wahrscheinlich 4'-Methylluteolin — aus einem in der Petersilie neben Apiin enthaltenen Glykoside abgespalten hat.

---

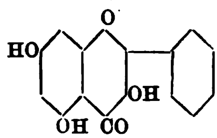
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2904 (1900). — [2]) Proc. Chem. Soc. **16**, 44. — [3]) Vergl. auch Bull. Soc. industr. Mulh. 14. Nov. 1900; Chem. Ztg. **24**, 1079. — [4]) Vergl. Jahrb. **3**, 497 (1893); **4**, 553 (1894); **5**, 501 (1895). — [5]) Proc. Chem. Soc. **16**, 181; Journ. Chem. Soc. London **77**, 1314. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2334 (1900).

Die beiden hauptsächlichsten Farbstoffe der Gelbbeeren, das Rhamnetin und Rhamnazin sind von A. G. Perkin und J. R. Allison untersucht worden[1]. Für ersteres wurde die schon früher erörterte Formel eines 3-Methylquercetins:

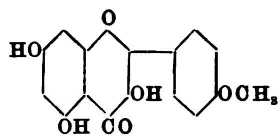


bestätigt. Das Rhamnazin enthält noch eine Methoxylgruppe (nach früheren Untersuchungen steht dieselbe wahrscheinlich bei 3'); es ist ein Methylrhamnetin.

Die Bestandtheile der Galangawurzel studirte G. Testoni[2]. Dem darin enthaltenen Galangin und Kämpferid werden die folgenden Formeln zugeschrieben[3]:



Galangin



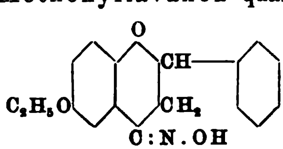
Kämpferid.

Daneben wurde noch ein Monomethyläther des Galangins aufgefunden.

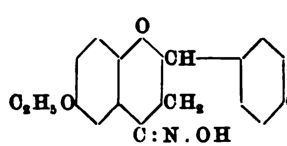
In den Blüthen von Delphinium consolida haben A. G. Perkin und E. J. Wilkinson[4] einen gelben Farbstoff, $C_{15}H_{10}O_6$ aufgefunden, dessen nähere Constitution noch nicht festgestellt ist.

Gleichzeitig mit C. und G. Tanret[5] haben auch E. Votoček und V. Frič[6] festgestellt, dafs im Xanthorhamnin neben Rhamnose noch Galactose enthalten ist, und zwar im Verhältnifs von 2:1 Mol.

Aehnlich den Xanthonen verhalten sich auch die Flavonderivate gegen Hydroxylamin indifferent. Die Passivität der Carbonylgruppe im Pyronringe dieser Verbindungen wird aber nach Mittheilung von St. v. Kostanecki[7] durch Hydrirung aufgehoben. So lieferte das 2-Aethoxyflavanon und das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanon quantitativ die Oxime:



resp.



[1]) Proc. Chem. Soc. 16, 181. — [2]) Gazz. chim. ital. 30, II, 327. — [3]) Vergl. Rupe, Natürliche Farbstoffe S. 80 f. — [4]) Proc. Chem. Soc. 16, 182. — [5]) Jahrb. 9, 429 (1899). — [6]) Zeitschr. f. Zuckerind. Böhm. 35, 1 (Chem. Centralbl. 1900, II, S. 1180). — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1483 (1900).

A. G. Perkin und L. H. Horsfall[1]) haben die Untersuchung über das Genisteïn fortgesetzt[2]). Die dargestellten Aether etc. sind mit der Annahme eines Trioxyketocumaronans im Einklang.

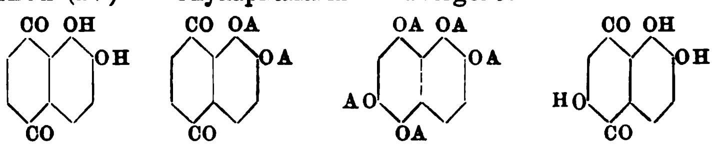
Aus der Xanthongruppe ist eine Arbeit von C. Graebe[3]) zu erwähnen, welcher die Euxanthinsäure — die glycosidartige Verbindung von Euxanthon und Glycuronsäure aus dem Indischgelb — von Neuem untersuchte. Die Darstellung eines Pentabenzoates, $C_{19}H_{11}O_{10}(C_7H_5O)_5$ bestätigte die früher angenommene Formel:

$$HO\,.\,C_6H_3{<}{}^{O}_{CO}{>}C_6H_3\,.\,O\,.\,CH(OH)(CH\,.\,OH)_4\,.\,CO_2H.$$

Das Benzoat, ebenso wie das Silbersalz, $C_{19}H_{15}O_{10}Ag$ leitet sich von dem lactonartigen Anhydrid, $C_{19}H_{16}O_{10}$ ab; die übrigen Salze aber von der Säure $C_{19}H_{18}O_{11}$ z. B. $C_{19}H_{17}O_{11}K$.

A. Tschirch und R. Polacco[4]) isolirten aus den Früchten von Rhamnus cathartica u. a. einen gelben, als Rhamnocitrin bezeichneten Körper $C_{13}H_{10}O_5$, welcher als ein Dihydrotrioxyxanthon angesprochen wird. In Alkali löst es sich mit gelber Farbe und schwacher Fluorescenz; in concentrirter Schwefelsäure mit meergrüner Fluorescenz. Es reducirt Fehling'sche Lösung, giebt einen Silberspiegel und färbt sich mit Eisenchlorid tief grün. Thonerdebeize färbt es hellgelb, Eisenbeize grünbraun. — Ein zweiter Farbstoff, das Rhamnolutin, besitzt die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ — ist also mit Luteolin und Fisetin isomer — und gleicht dem vorigen. Vielleicht ist es ein Tetraoxyflavon. — Aufserdem wurden noch zwei gelbe Farbstoffe: Rhamnochrysin und β-Rhamnocitrin gewonnen, sowie Rhamnoemodin, $C_{15}H_{10}O_6$ und Rhamnonigrin.

In einer sehr interessanten Abhandlung über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Chinone berichten J. Thiele und E. Winter[5]) u. A. auch über die Umsetzungen dieser Mischung mit Naphtazarin (I). Es entsteht zuerst das Diacetat (II), dann weiter ein Pentaoxynaphtalinpentaacetat (III), welches durch Verseifung und Oxydation in Trioxynaphtochinon (IV) — Oxynaphtazarin — übergeht:



I II III[6]) IV[6]).

[1]) Proc. Chem. Soc. 16, 182; Journ. Chem. Soc. London 77, 1314. — [2]) Jahrb. 9, 428 (1899). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3360 (1900). — [4]) Arch. Pharm. 238, 459. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 311, 341. — [6]) In III und IV könnte die OA- bezw. OH-Gruppe statt in 6 auch in 7 stehen.

Auch eine ganze Anzahl von Patenten beschäftigen sich wieder mit dem Naphtazarin und dem bei seiner Darstellung entstehenden „Zwischenproduct“ [1]). Die Mehrzahl derselben wurde der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. ertheilt [2]). Die Leukoverbindung des Zwischenproductes geht durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in einen blauen Farbstoff über, „welcher gebeizte und ungebeizte Wolle in so reinen blauen Nüancen färbt, wie solche seither nur mit Anilinfarben erzielt werden konnten“. Durch Kochen mit wässerigen Mineralsäuren wird er in eine Sulfosäure des Naphtazarins übergeführt, welche Wolle in saurem Bade braunroth färbt; durch Nachchromiren geht die Farbe in Schwarz über. — Der blaue Farbstoff läſst sich auch mit Aminen condensiren, wodurch wieder neue Farbstoffe entstehen. — Andererseits kann die Leukoverbindung des Zwischenproductes durch Oxydation wieder in das Zwischenproduct zurückverwandelt, und letzteres dadurch leicht rein erhalten werden. — Läſst man auf eine, das „Zwischenproduct“ enthaltende Lösung von 1, 8 - Dinitronaphtalin in concentrirter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff oder geeignete Schwefelmetalle (z. B. Schwefelantimon) bei etwa 130° einwirken, so entsteht ein vom Naphtazarin verschiedener schwarzer Farbstoff, dessen Bisulfitverbindung unter Anwendung von Chromacetat zum Baumwolldruck verwendet werden kann. Die damit erzeugten Lacke sollen die des Naphtazarins an Schönheit, Echtheit und Billigkeit übertreffen, und einen sehr brauchbaren Ersatz für Blauholzfärbungen geben.

Die Isolirung des Zwischenproductes gelingt nach einem Patente der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. [3]) durch Chlorzink; es fällt eine Zinkverbindung aus, welche durch Wasser zerlegt wird. Durch Erwärmen des Zwischenproductes mit 20proc. Oleum auf 100 bis 110° entsteht ein blauer Wollfarbstoff, wahrscheinlich identisch mit dem oben erwähnten, auf gleiche Weise aus der Leukoverbindung des Zwischenproductes entstehenden [4]).

Nach einem anderen Patente derselben Firma [5]) wird die oben erwähnte Naphtazarinsulfosäure auch erhalten, wenn man Naphtazarin oder das Zwischenproduct mit concentrirter Bisulfitlösung auf dem Wasserbade erhitzt, und die entstehende Leukosulfosäure oxydirt.

---

[1]) Vergl. Jahrb. 9, 425 (1899). — [2]) D. R.-P. 106 029 v. 13. April 1898; 106 033, 108 414, 108 415 v. 17. Sept. 1898; 108 551 v. 25. April 1899; 108 552 v. 27. April 1899; 114 264 v. 14. Dec. 1899. — [3]) D. R.-P. 111 683 v. 9. Juli 1899. — [4]) D. R.-P. 117 359 v. 4. Octbr. 1899. — [5]) D. R.-P. 116 866 v. 31. Octbr. 1899.

Naphtazarinähnliche Farbstoffe erhielt die Chemische Fabrik von Heyden in Radebeul[1]) durch Erhitzen der grünen Lösungen von β-Naphtochinon oder Dinaphtylchinhydron in concentrirter Schwefelsäure. Unter SO_2-Entwickelung erfolgt Oxydation, welche durch Zusatz von Borsäure begünstigt wird. Die Producte färben ungebeizte Wolle grünblau bis braun, gebeizte in dunklen bis schwarzen Tönen. Aus α-Naphtochinon läfst sich das entsprechende Product nicht darstellen.

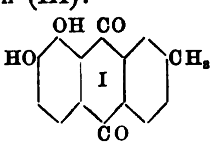
Auf dem Gebiete der Anthrachinonderivate ist an theoretischen Arbeiten nur eine kleine Zahl zu verzeichnen.

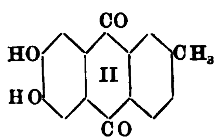
C. Liebermann und C. N. Riiber[2]) untersuchten die Einwirkung von Brom auf Chinizarin. Sie erhielten ein Mono- und ein Dibromchininzarin:

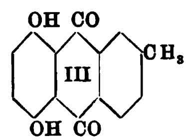
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H\overset{2}{Br}\overset{1,4}{(OH)_2} \quad \text{und} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6\overset{2,3}{Br_2}\overset{1,4}{(OH)_2}$$

ferner ein Hexabromid, $C_{14}H_8O_4 . Br_6$ und ein Monobromchinizarindibromid, $C_{14}H_7BrO_4 . Br_2$. Mono- und Dibromchinizarin gaben in der Kalischmelze ein Farbstoffgemisch, welches aus Purpurin und Oxypurpurin zu bestehen scheint; bei der Oxydation liefert es Phtalsäure.

St. v. Niementowski[3]) studirte die Condensation des Anhydrids der „α-Methyl-o-phtalsäure" mit Brenzcatechin und Hydrochinon. Im ersteren Falle erhielt er ein 2-Methylalizarin (I) und 2-Methylhystazarin (II), im letzteren 2-Methylchinizarin (III):







I entsteht nur in geringer Menge. Es gleicht sehr dem Alizarin, einschliefslich der Absorptionsspectren seiner Lösungen in Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure. — Auch II und III zeigen im Allgemeinen den Charakter des Hystazarins bezw. Chinizarins.

Gegen O. Hesse's Formelspeculationen über die Oxyanthrachinone des Rhabarbers, deren Grundlosigkeit schon in unserem vorjährigen Berichte hervorgehoben wurde[4]), hat C. Liebermann einen sehr berechtigten Protest eingelegt[5]).

O. A. Oesterle[6]) machte Mittheilungen über Aloë- und Frangulaemodin. Danach sind die beiden Emodine, $C_{15}H_{10}O_5$

---

[1]) D. R.-P. 113336 v. 22. Dec. 1898. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1658 (1900). — [3]) Ibid. 33, 1629 (1900). — [4]) Jahrb. 9, 430 f. (1899). — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 310, 364. — [6]) Arch. Pharm. 237, 699.

isomer. Von ersterem wurde ein Tribenzoat, $C_{15}H_7O_5(C_7H_5O)_3$ dargestellt, von letzterem ein Dibenzoat, $C_{15}H_8O_5(C_7H_5O)_2$.

Nach A. Tschirch und E. Hiepe[1]) ist das Emodin der Sennesblätter mit dem Aloëemodin identisch; andererseits stimmen Rheumemodin und Frangulaemodin mit einander überein. Ebenso scheinen die Chrysophansäure aus der Senna und die aus dem Rhabarber stammende identisch zu sein. Ferner wurde aus den Sennesblättern isolirt: Glucosennin, ein Glykosid der Formel $C_{22}H_{18}O_8$ (?); ein als Sennaisoemodin bezeichneter Körper, $C_{15}H_{10}O_5$, sowie verschiedene noch nicht genügend charakterisirte Bestandtheile.

E. C. Severin[2]) stellte durch innere Condensation gechlorter und alkylirter Amidobenzylbenzoësäuren Dichlordiamidoanthrachinone dar[3]):

$$C_6H_2Cl_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3 . NR_2.$$

Merkwürdiger Weise liefsen sich die entsprechenden Dichlordialkylamidobenzoylbenzoësäuren nicht zu Anthrachinonen condensiren.

Endlich ist noch eine Mittheilung von M. Le-Blanc[4]) über elektrolytische Regeneration der bei der Anthrachinondarstellung verwendeten Chromsäure[5]) zu erwähnen. Man arbeitet am besten mit Diaphragmen, wobei die schwefelsaure Lösung des Chromsulfates an beide Seiten des Diaphragmas gebracht wird. An der Anode entsteht Chromsäure, und dahin wandert auch die Schwefelsäure. Die resultirende Lauge wird direct wieder zur Oxydation des Anthracens verwendet. Es findet also ein beständiger Kreislauf des Chroms und der Schwefelsäure statt, während bei dem bisherigen Verfahren jedesmal die gesammte Schwefelsäure verloren geht. Die Stromausbeute ist, trotz der Gegenwart oxydirbarer organischer Stoffe 70 bis 90 Proc., die Spannung 2,7 bis 4 Volt. Als Anodenmaterial dient Bleisuperoxyd. Bezüglich der benutzten Diaphragmen mufs auf das Original verwiesen werden. Ohne Diaphragma erhält man minimale Stromausbeuten.

Sehr beträchtlich ist die Zahl der im Berichtsjahre auf die Darstellung von Anthrachinonderivaten ertheilten Patente.

Bei der Alkalischmelze von Anthrachinonsulfosäuren werden bekanntlich nicht nur die vorhandenen Sulfogruppen durch Hydroxyl ersetzt, sondern es tritt weiter im Allgemeinen noch ein Hydroxyl in den Anthrachinonkern ein: Alizarin (Dioxyanthrachinon) entsteht aus Monosulfosäure, während α- und β-Anthra-

---

[1]) Arch. Pharm. 238, 427. — [2]) Compt. rend. 130, 1405. — [3]) Vergl. Jahrb. 8, 471 (1898) und weiter unten. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 290. — [5]) Vergl. Jahrb. 8, 336 (1898); 9, 307, 431 f. (1899).

chinondisulfosäure Anthra- und Flavopurpurin (Triooxyanthrachinon) liefern. Die Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) haben nun gefunden, dafs der Austausch der Sulfogruppen ohne gleichzeitige Bildung höher hydroxylirter Producte bewirkt werden kann, wenn man die Umsetzung durch die Hydroxyde der alkalischen Erden unter Druck vollzieht. Aus Anthrachinon-m-sulfosäure erhält man so reines m-Oxyanthrachinon, $C_{14}H_7O_2 . OH$, frei von Alizarin; aus α-Anthrachinondisulfosäure je nach den Versuchsbedingungen Anthraflavin, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ oder die bisher nicht bekannte α-Oxyanthrachinonsulfosäure, $C_{14}H_6O_2 . SO_3H . OH$. Diese liefert dann beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd Anthraflavin, mit Aetznatron und Kaliumchlorat Flavopurpurin u. s. f.

Die im D. R.-P 104244[2]) beschriebenen Amidooxyanthrachinonsulfosäuren sind von den Farbwerken, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. durch Oxydation in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren übergeführt worden[3]); die früher schon besprochenen Tetraoxydisulfosäuren werden in concentrirter Schwefelsäurelösung durch Braunstein oder Salpetersäure zu Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren, $C_{14}HO_2(SO_3H)_2(OH)_5$, oxydirt; es werden so blaue Beizenfarbstoffe erhalten, denen vollständige Walkechtheit nachgerühmt wird.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) benutzten die halogenirten Diamidoanthrachinone des D. R.-P. 104901[5]) zur Darstellung anderer Farbstoffe. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entstehen halogen- und schwefelhaltige Producte, welche ungebeizte und gechromte Wolle violett bis blau färben. Die Reaction nimmt dagegen bei Anwesenheit von Borsäure einen wesentlich anderen Verlauf; es entstehen schwer lösliche grünblaue Beizenfarbstoffe von viel gröfserer Walkechtheit. Beispielsweise wird 1,5- oder 1,8-Diamidoanthrachinonchlorid mit 40proc. Oleum und Borsäure erhitzt.

Rufigallol (1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon) geht nach einem Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[6]) durch Behandlung mit Halogenen in kräftige, rothbraune Beizenfarbstoffe über. Es werden Chlor- und Bromrufigallol specieller beschrieben.

Besonders zahlreich sind die auf die Darstellung stickstoffhaltiger Anthrachinonderivate ertheilten Patente, welche in Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum nur summarisch wiedergegeben werden können.

---

[1]) D. R.-P. 106505 v. 1. Novbr. 1898. — [2]) Jahrb. 9, 434 (1899). — [3]) D. R.-P. 107238 v. 30. Mai 1899; 111919 v. 8. Mai 1898. — [4]) D. R.-P. 110768, 110769 vom 18. Juni 1898. — [5]) Jahrb. 9, 436 (1899). — [6]) D. R.-P. 114263 v. 28. Oct. 1899.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) stellten durch Nitriren von Anthraflavin Dinitroanthraflavin, und daraus weiter Diamidoanthraflavin, $C_{14}H_4O_2(NH_2)_2(OH)_2$, dar. Letzteres färbt Wolle auf Borbeize roth; die Färbung geht durch Nachchromiren in Braunroth über. — Andere Amidooxyanthrachinone — Diamidoanthrachryson, Diamidoanthrarufindisulfosäure, Diamidochrysazindisulfosäure — werden nach Patenten der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]) erhalten, während die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[3]) durch Nitriren von Diamidoanthrachinonsulfosäuren violette Chromfarbstoffe gewann, welche entweder als solche verwendet werden, oder zu weiterer Umwandlung dienen sollen. — Ferner wurden auch eine ganze Anzahl halogenirter Amidoanthrachinone dargestellt. So von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) α-Amidoanthrachinonbromid und -chlorid, sowie deren Umsetzungsproducte mit aromatischen Aminen[5]); von der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[6]) die Chlor- bezw. Bromderivate der α- und β-Amidoanthrachinonsulfosäure, sowie des 1,3- und 1,8-Diamidoanthrachinons; ferner gleichfalls von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[7]) Bromdiamidoanthrarufin- und Chrysazinsulfosäure.

Die Soc. anon. des mat. color. et prod. chim. de St. Denis in Paris verwerthete in ausgiebigster Weise die vor zwei Jahren[8]) von A. Haller und A. Guyot ausgeführte Synthese von Dialkylamidoanthrachinonen mittelst der dialkylirten Amidobenzoylbenzoësäuren[9]). Die Grundreaction:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\,.\,C_6H_4\,.\,NR_2\\COOH\end{matrix}\right. -H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3\,.\,NR_2$$

entspricht der Anthrachinonsynthese durch innere Condensation der o-Benzoylbenzoësäure. Dimethyl- und Diäthylamidoanthrachinon bilden rothe Nädelchen, welche ungebeizte Wolle in saurem Bade rothgelb färben. Dieselben Körper entstehen auch durch Condensation der Dialkylamidobenzylbenzoësäure, $COOH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,C_6H_4\,.\,NR_2$, und Oxydation der intermediär gebildeten Producte, „welche die Eigenthümlichkeiten der Anthranole haben“:

1) D. R.-P. 112179 v. 16. Sept. 1899. — 2) D. R.-P. 106034 v. 8. Oct. 1898; 108362 v. 8. März 1899. — 3) D. R.-P. 108873 v. 30. April 1899. — 4) D. R.-P. 115048 v. 23. Septbr. 1899. — 5) Vergl. D. R.-P. 104901; Jahrb. 9, 436 (1899). — 6) D. R.-P. 114262 v. 22. Aug. 1899; 114840 v. 28. Juli 1899. — 7) D. R.-P. 114200 v. 9. Febr. 1899. — 8) Jahrb. 8, 471 (1898). — 9) D. R.-P. 108837, 112297, 112913 v. 15. Mai 1898; 114197, 114198 v. 31. Juli 1898.

$$C_6H_4\left\langle{CH_2 . C_6H_4 . NR_2 \atop COOH}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop CH}\right\rangle C_6H_3 . NR_2 \; (?)$$

$$\longrightarrow C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6H_3 . NR_2.$$

Wendet man als Condensationsmittel statt concentrirte Schwefelsäure ein anhydridreiches Oleum an, so wirkt dieses auch als Oxydationsmittel, und zugleich erfolgt Sulfirung. Die so entstehende Diäthylamido-m-oxyanthrachinonsulfosäure:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6H_2 . SO_3H . N(C_2H_5)_2$$

färbt Wolle in saurem Bade weinroth. — In entsprechender Weise wurde auch ein Aethylbenzylamidoanthrachinon:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6H_3 . N(C_2H_5)(CH_2 . C_6H_5)$$

dargestellt.

Benzylirte Farbstoffe hat auch ein Patent der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) zum Gegenstande, nach welchem durch Benzylirung blauere Producte als die Ausgangsmaterialien erhalten werden. Beschrieben sind die Benzylderivate der Diamidochrysazin- und der Diamidoanthrachrysondisulfosäure.

Eine ganze Reihe von Patenten gründen sich auf die leichte Beweglichkeit der Nitrogruppe und der Halogenatome, wenn sie als Substituenten in das Anthrachinonmolekül eingetreten sind. Sie werden besonders leicht gegen die Reste aromatischer Amine ausgetauscht. Einige solcher Umsetzungen sind schon länger bekannt, α-Dinitroanthrachinon wird durch Erhitzen mit Ammoniak in α-Diamidoanthrachinon übergeführt. (Bei den nitrirten Fluoresceïnen erfolgt dieser Austausch sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur).

So hat eine gröfsere Patentgruppe der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[2]) Farbstoffe zum Gegenstande, welche von den Umsetzungsproducten der drei isomeren Dinitroanthrachinone mit Aminen ihren Ausgang nehmen. Die Reaction erfolgt vermuthlich in folgendem Sinne:

$$C_{14}H_6O_2(NO_2) + 2C_6H_5 . NH_2 = 2HNO_2 + C_{14}H_6O_2\left\langle{NH . C_6H_5 \atop NH . C_6H_5}\right.$$

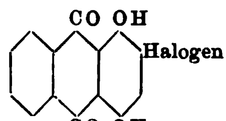
---

[1]) D. R.-P. 115857 v. 20. Jan. 1899. — [2]) D. R.-P. 106227 v. 16. Oct. 1898; 108274 v. 10. Dec. 1898; 109261 v. 18. Oct. 1898; 111866 v. 22. Aug. 1899; 113292 v. 28. Juli 1899; 113934 v. 5. Juli 1899; 116546 v. 19. Oct. 1898.

Die so entstehenden Diaryldiamidoanthrachinone haben an sich keine Verwandtschaft zur Faser; sie können aber auf verschiedene Weise in Farbstoffe übergeführt werden. Schon ihre Sulfosäuren färben die thierische Faser in bordeauxfarbenen, rothvioletten oder gelbrothen Tönen. Ihre Halogenderivate setzen sich mit primären aromatischen Aminen weiter zu unlöslichen Farbstoffen um, deren wasserlösliche Sulfosäuren chromirte und ungebeizte Wolle lebhaft grün färben. — Auch die Nitroproducte der Diaryldiamidoanthrachinone sollen zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden. — Die Zahl der bei diesen mannigfaltigen Reactionen erhaltenen Körper ist besonders grofs, weil die Condensation mit den verschiedensten primären aromatischen Aminen ausgeführt wurde, wie Anilin, o- und p-Toluidin, α-Naphtylamin, Benzidin.

Nach einem Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) werden im Tetranitroanthrachryson, $C_{14}O_2(NO_2)_4(OH)_4$ schon durch Einwirkung eines aromatischen Amins in wässeriger Lösung zwei Nitrogruppen durch aromatische Reste ersetzt. Die entstandenen Producte — vermuthlich vom Typus $C_{14}O_2(NO_2)_2(NHC_6H_5)_2(OH)_4$ — färben chromirte Wolle blauschwarz.

In derselben Richtung bewegen sich drei Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[2]). α-Nitrochrysazin, $C_{14}H_5O_2 . NO_2(OH)_2$ tauscht durch Behandeln mit primären aromatischen Aminen bei Wasserbadtemperatur die Nitrogruppe gegen den Aminrest aus. Die Producte gaben durch Sulfiren Farbstoffe von sowohl sauren als beizenfärbenden Eigenschaften; werden dann noch die Hydroxylgruppen durch Aminreste ersetzt, so resultiren grüne Farbstoffe. — Ebenso kann das Halogenatom in den Halogenchinizarinen:

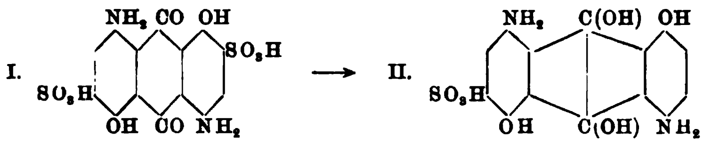


durch Aminreste ersetzt werden. Das zuerst entstehende Monoderivat reagirt dann bei verstärkten Reactionsbedingungen mit einem zweiten Aminmoleküle, wodurch Producte entstehen, welche mit den im D. R.-P. 86150[3]) beschriebenen Purpurinderivaten identisch sind. — Endlich erhielt die genannte Firma zwei gebromte Anthrachinone[4]), welche sich gleichfalls mit primären

[1]) D. R.-P. 108420 v. 2. April 1898. — [2]) D. R.-P. 107730 v. 21. Oct. 1898; 114199 v. 22. Jan. 1899; 116867 v. 3. März 1900. — [3]) Jahrb. 6, 486 (1896). — [4]) D. R.-P. 107721 v. 18. Oct. 1898.

Aminen umsetzen. Durch Sulfiren liefern dann die Derivate der einen Bromverbindung violette, die der anderen grüne Farbstoffe.

Wird **Diamidoanthrarufindisulfosäure** (I) mit Reductionsmitteln behandelt, so geht sie, wie die **Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.** in Elberfeld[1]) gefunden, unter gleichzeitiger Reduction der Ketogruppe und Abspaltung einer Sulfogruppe in eine Leukomonosulfosäure (II) über:



Je nach den Umständen entstehen zwei verschiedene Leukosulfosäuren. Die Reaction wird mit der so wichtig gewordenen Ueberführung des Purpurins in Chinizarinhydrür[2]) verglichen. Wie letzteres durch Einwirkung von Aminen in Chinizaringrün übergeht[3]), so liefern auch die neuen Leukoverbindungen in entsprechender Weise verwerthbare Condensationsproducte. — Durch Oxydation geben sie leicht und quantitativ in **Diamidoanthrarufin**- bezw. **Chrysazinmonosulfosäure** über.

Einige Patente der **Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.** in Elberfeld[4]) beschäftigen sich mit den im vorigen Jahre erwähnten **Chinonimiden des Anthrachinons**[5]). Die aus 1,5- und 1,8-Dinitroanthrachinon durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure erhaltenen Körper werden durch Reduction in die entsprechenden Diamidoverbindungen:

$$C_6 . SO_3H . NH_2(OH)_2 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle C_6 . SO_3H . NH_2(OH)_2$$

übergeführt. Aus dem 1,5-Dinitroanthrachinon entsteht so **Diamidoanthrachrysondisulfosäure**[6]), welche Wolle in saurem Bade rein blau färbt. Ein ähnlicher Farbstoff wird aus 1,8-Dinitroanthrachinon erhalten. — Durch Behandlung von **Dinitroanthrarufin**- und **Dinitrochrysazindisulfosäure** mit Schwefelsesquioxyd entstehen die entsprechenden Chinonimidverbindungen. Reductionsmittel führen sie in die Diamidoverbindungen über; durch Einwirkung von Wasser wird dagegen Ammoniak abgespalten, unter Bildung der **Anthradichinone**[7]), welche durch Reduction in die entsprechenden 1,4,5,8-**Tetraoxyanthrachinon**-

[1]) D. R.-P. 108578 v. 6. Febr. 1899. — [2]) Jahrb. 6, 483 (1896); 8, 472 (1898). — [3]) Jahrb. 7, 458 (1897). — [4]) D. R.-P. 113724 v. 5. Oct. 1899; 115002 v. 20. Oct. 1897; 116746 v. 5. Oct. 1899. — [5]) Jahrb. 9, 433 (1899); D. R.-P. 105567. — [6]) Vergl. D. R.-P. 73684; Jahrb. 4, 561 (1894). — [7]) Jahrb. 3, 504 f. (1893).

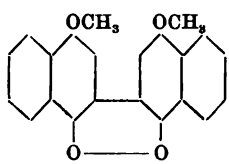
disulfosäuren übergehen. — Die eben erwähnten Chinonimide entstehen auch, wenn man auf die nach dem D. R.-P. 100137 [1]) darstellbaren Hydroxylaminverbindungen der Anthrarufin- und Chrysazindisulfosäure wasserentziehende Mittel einwirken läfst.

Wie die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld gefunden haben [2]), gehen Amido-, Amidooxyanthrachinone und deren Sulfosäuren durch Behandlung mit Formaldehyd und schwefliger Säure oder deren Salzen in Säurefarbstoffe über. Es ist dadurch möglich, Substanzen, welche an sich als Farbstoffe nicht benutzbar sind, zu verwerthen. Beispielsweise bildet sich aus 1,5-Diamidoanthrachinon eine Sulfosäure, welcher die muthmafsliche Formel:

$$SO_3H \,.\, CH_2 \,.\, NH \,.\, C_6H_3 \left\langle {}^{CO}_{CO} \right\rangle C_6H_3 \,.\, NH \,.\, CH_2 \,.\, SO_3H$$

ertheilt wird. Dieses Product bildet ein rothes, in Wasser mit rother Farbe lösliches Pulver. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv blau; chromirte und ungebeizte Wolle färbt es roth. Es wurden eine gröfsere Anzahl analoger Verbindungen dargestellt und ihre tinctoriellen Eigenschaften studirt. Die aus 1,8-Diamidoanthrachinon erhaltene Verbindung färbt Wolle bläulichroth, während die Diamidooxyanthrachinone, wie Diamidoanthrarufin, und deren Sulfosäuren meist auf ungebeizter Wolle rein blaue, auf chromirter grünblaue Färbungen geben.

Am Schlusse dieses Abschnittes ist noch ein cörulignonartiger blauer Farbstoff, $C_{22}H_{16}O_4$ zu erwähnen, welchen Fr. Russig [3]) bei der Oxydation des Monomethyl-α-hydronaphtochinons, $C_{10}H_6.OCH_3^4.OH^1$, erhalten hat und dem er die Formel:



ertheilt. Derselbe läfst sich zu einer Küpe reduciren und auf Baumwolle wie Indigo färben.

Indigo.

Bevor wir in die Besprechung der einzelnen Arbeiten auf dem Indigogebiete eintreten, sind zunächst zwei bemerkenswerthe Vor-

[1]) Jahrb. 9, 435 (1899). — [2]) D. R.-P. 112115 v. 10. Jan. 1899. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 30.

träge zu erwähnen, welche von A. v. Baeyer und von H. Brunck in der Festsitzung der deutschen chemischen Gesellschaft am 20. October 1900 gehalten wurden. Das Thema des ersten Vortrages lautete: Zur Geschichte der Indigosynthese; das des zweiten: Die Entwickelungsgeschichte der Indigofabrikation. Die deutsche chemische Gesellschaft hat durch diese beiden Vorträge ihre wissenschaftliche Thätigkeit in dem am Vormittage desselben Tages eröffneten Hofmann-Hause begonnen [1]).

Baeyer's Vortrag schilderte die Geschichte des Indigos bis zur Darstellung des Farbstoffs aus der Zimmtsäure im Jahre 1880. Seine lichtvollen Ausführungen in gedrängtem Auszuge wiederzugeben, ist nicht möglich, sie müssen im Originale nachgelesen werden. Hier sei nur darauf verwiesen, wie die Arbeiten über den Indigo die Lehre von der Ringschliefsung der Orthoverbindungen, sowie diejenige von der Tautomerie begründen halfen, und dafs sie der Aufstellung der Spannungstheorie vorgearbeitet haben. Von Einzelheiten möge nur noch erwähnt werden, dafs Baeyer seine frühere Ansicht, wonach dem freien Isatin die Lactimformel zukommt, verlassen hat, und dafs er es jetzt mit Michael für richtiger hält, ihm die Lactamform zuzuschreiben.

H. Brunck, der Leiter der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Lugwigshafen a. Rh. entwarf dann ein grofsartiges Bild von der technischen Entwickelung der Indigofrage. Von der Riesenarbeit, welche hier geleistet wurde, zeugt wenigstens äufserlich die Thatsache, dafs allein in Deutschland heute 152 Indigopatente vorliegen. Im Uebrigen ging aus seinen Darlegungen ziffermäfsig hervor, dafs die früheren Verfahren, welche von dem Toluol ihren Ausgang nahmen, niemals im Stande gewesen wären, einer Grofsindustrie als Grundlage zu dienen, einfach weil das Ausgangsmaterial nicht in genügender Menge zur Verfügung stehen würde. In ein ganz anderes Stadium trat daher die Frage, als Phtalsäure, und somit das Naphtalin zur Quelle für die Indigosynthese wurden. Der jährlich auf Kohlenwasserstoffe verarbeitete Steinkohlentheer, welcher aber nur etwa zwei Drittel der gesammten Theerproduction ausmacht, enthält nach der Schätzung des Vortragenden 40000 bis 50000 Tonnen Naphtalin, wovon jetzt nur 15000 Tonnen isolirt werden. Für die Zwecke der Indigofabrikation bleiben demnach mindestens 25000 Tonnen Naphtalin übrig, die bisher Mangels geeigneter Verwendung zu Rufs verbrannt wurden, oder in den Schwerölen gelöst blieben. Das so zur Verfügung stehende Naphtalin ist mehr als genügend, um den zur Fabrikation des Weltconsums von Indigo erforderlichen Bedarf zu decken. Bevor

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, Sonderheft.

aber die Reactionsreihe, welche vom Naphtalin über Phtalsäure, Phtalimid, Anthranilsäure, Phenylglycincarbonsäure, Indoxyl zum Indigo führt, erfolgreich in der Technik verwerthet werden konnte, war noch eine grofse Arbeit zu leisten. Erst als es E. Sapper's Bemühungen gelungen war, das Naphtalin durch Erhitzen mit hochconcentrirter Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersulfat zu Phtalsäure zu oxydiren, war die Möglichkeit gegeben, dieses erste Zwischenproduct wohlfeil genug zu erzeugen. Die dabei entwickelte schweflige Säure mufs wieder in rauchende Schwefelsäure verwandelt werden, was in lohnender Weise nur durch das inzwischen von R. Knietsch technisch ausgestaltete Clemens Winkler'sche Contactverfahren geleistet wird. Nun erst war der Kreislauf des Processes geschlossen: der Sauerstoff der Luft konnte auf billigste Weise in das Naphtalin eintreten, und das neue Schwefelsäureverfahren wurde eine der Grundlagen der Indigofabrikation. — Das für die Oxydation des Phtalimids zu Anthranilsäure und zur Chlorirung der Essigsäure erforderliche Chlor wird elektrolytisch gewonnen und durch Verflüssigung gereinigt. Dafs im Uebrigen die Durcharbeitung der Operationen im Einzelnen und die Construction der Apparate eine gewaltige Arbeit erforderte, bedarf nicht besonderer Ausführung. Erwähnt sei auch noch die Form des Handelsproductes. Der aus der Indoxylschmelze in wässeriger Lösung mit Luft abgeschiedene Indigo ist krystallinisch. Wo besonders feine Vertheilung gewünscht wird, wie in der Gährungsküpe, wird der Farbstoff durch Lösen in Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser in ein zartes, in der Küpe äufserst leicht lösliches Pulver verwandelt, welches unter dem Namen „Indigo S" in den Handel gebracht wird [1]). — In den Ludwigshafener Indigoanlagen ist schon jetzt ein Capital von ca. 18 Millionen Mark investirt. Von dem Umfange des Betriebes mag die Thatsache eine Vorstellung geben, dafs gegenwärtig gegen zwei Millionen Kilogramm Eisessig — welche aus über 100 000 cbm Holz gewonnen werden — jährlich zu chloriren sind. Den Werth der gesammten Indigoproduction schätzte man früher auf 80 bis 100 Millionen Mark; bei dem heutigen wesentlich niedrigeren Preise dürfte derselbe noch 50 bis 60 Millionen Mark betragen. Schon jetzt wird ein nicht unbeträchtlicher Theil dieser Production durch die Synthese gedeckt [2]).

---

[1]) Siehe weiter unten. — [2]) Nach O. N. Witt (Führer durch die Sammelausstellung der deutschen chemischen Industrie auf der Weltausstellung zu Paris 1900, S. 46) wurden schon 1898 für $7^3/_4$ Millionen Mark synthetischen Indigos von Deutschland exportirt, während die Einfuhr an natürlichem Indigo etwa $8^1/_2$ Millionen Mark betrug.

Von den relativ zahlreichen Arbeiten des verflossenen Jahres betrafen auch einige den natürlichen Indigo. J. J. Hazewinkel[1]) untersuchte in der Indigo-Versuchsstation zu Klaten-Java das im Safte der Blätter von Indigofera leptosachya enthaltene Indikan. Dasselbe liefert bei der Gährung einerseits Dextrose, andererseits Indoxyl [nicht Indigoweifs, wie bisher angenommen wurde[2])]. Während der Fermentation, wie sie in der Praxis ausgeführt wird, ist die Reaction anfangs schwach sauer, nach der Oxydation wird sie alkalisch. Verfasser erklärt dies dadurch, dafs das schwach saure Indoxyl zum Theil an Basen gebunden ist, welche beim Uebergange in den indifferenten Indigo frei werden.

Das Indikan wurde ferner von S. Hoogewerff und H. Termeulen[3]) einerseits und von E. Schunck[4]) andererseits untersucht. Den ersteren gelang es, das bisher nur als Syrup bekannte Glykosid in orthorhombischen Krystallen von der Formel $C_{14}H_{17}NO_6 + 3H_2O$ zu erhalten; ihre Analysen stimmen mit der von L. Marchlewski und L. G. Radcliffe vertretenen Ansicht, wonach das Indikan das Glycosid des Indoxyls ist[5]). Indikan schmeckt bitter und dreht die Polarisationsebene nach links. In saurer Lösung durch Luft, in Gegenwart von etwas Eisenchlorid oxydirt, liefert es 91 Proc. des Indigos, welcher sich nach den folgenden Gleichungen bilden soll:

$$C_{14}H_{17}NO_6 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_7NO;$$
$$2C_8H_7NO + O_2 = 2H_2O + C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

Schunck ist der Ansicht, dafs das amorphe und krystallisirte Product verschieden sind, und bezeichnet ersteres als α-, letzteres als β-Indikan. Es ist aber doch wohl wahrscheinlicher, dafs hier nur verschiedene Grade der Reinheit vorliegen.

P. Kley[6]) untersuchte krystallisirtes Indigotin und Indirubin und fand, dafs beide dem rhombischen Systeme angehören.

A. Binz u. F. Rung[7]) erhielten aus einer mit möglichst wenig Natron angesetzten Hydrosulfitküpe krystallisirtes Indigweifs und beschrieben noch zwei andere Verfahren zu seiner Darstellung. Die glimmerartigen Blättchen zeigen bei Abwesenheit von Alkali keinerlei Verwandtschaft zur Faser.

Endlich sei erwähnt, dafs J. J. Hazewinkel[8]) angiebt, eine neue Methode der Gewinnung von Indigo aus der Pflanze ausgearbeitet zu haben, welche die Farbstoffausbeute um „mindestens 50 bis

---

[1]) Chem.-Ztg. 24, 409. — [2]) Vergl. weiter unten. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 166. — [4]) Chem. News 82, 176. — [5]) Jahrb. 8, 476 (1898); vergl. auch oben, Hazewinkel. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 12. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 412. — [8]) Chem.-Ztg. 24, 339.

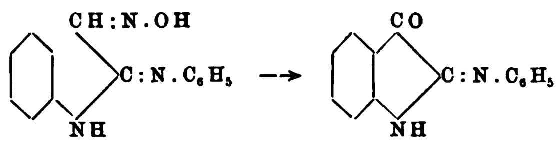
80 Proc.“ gegenüber dem alten Verfahren steigern würde. Nähere Angaben darüber fehlen aber bisher, und so mufs die vollkommene Umgestaltung des Indigomarktes abgewartet werden, welche nach dieser Ankündigung ja nicht ausbleiben kann.

Auf dem Gebiete der Indigosynthese erregten im verflossenen Jahre eine Reihe von Tr. Sandmeyer aufgefundener Reactionen, deren Verwerthung der Firma J. R. Geigy u. Co. in Basel patentirt wurde[1]), unstreitig das gröfste Interesse. Sie erlauben auf zwei verschiedenen Wegen vom Anilin zum Indigo zu gelangen.

I. In eine auf 90 bis 100° erhitzte Mischung von salzsaurem Hydroxylamin, Wasser und Anilin trägt man unter Rühren vorsichtig Chloralhydrat ein. Es bildet sich ein i-Nitrosoäthenyldiphenylamidin:

$$2\,C_6H_5.NH_2 + CCl_3.CH\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + NH_2.OH = \left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.N\end{matrix}\right\rangle C.CH:N.OH + 3\,HCl + 2\,H_2O.$$

Dieses Amidin geht durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in α-Isatinanilid über, was aus folgendem Schema ersichtlich wird:



i-Nitrosoäthenyldiphenylamidin α-Isatinanilid.

Das α-Isatinanilid wird durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Isatin und Anilin gespalten; Schwefelammonium reducirt es unter Abspaltung von Anilin zu Indigo.

II. Anilin wird auf bekannte Art in Thiocarbanilid, und dieses weiter in Hydrocyancarbodiphenylimid übergeführt:

$$C_6H_5.NH_2 \longrightarrow \underset{\text{Thiocarbanilid}}{CS\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}\right.} \longrightarrow \underset{\text{Carbodiphenylimid}}{C\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}N.C_6H_5\\N.C_6H_5\end{matrix}\right.\right.} \longrightarrow \underset{\text{Hydrocyancarbodiphenylimid.}}{CN.C\left\langle\begin{matrix}N.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}\right.}$$

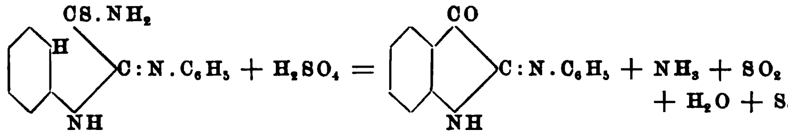
Letzteres geht durch Behandeln mit gelbem Schwefelammon in ein Thioamid über:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5N\end{matrix}\right\rangle C.CN + H_2S = \left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.N\end{matrix}\right\rangle C.CS.NH_2.$$

---

[1]) D. R.-P. 113848, 113978, 113979, 113980, 113981, 115169 v. 18. Juli 1899; 115464, 115465, 116563 v. 12. Dec. 1899; 119280 v. 18. Juli 1899; 119831 v. 12. Dec. 1899.

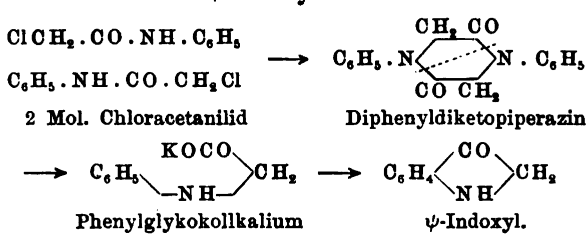
Dieses Thioamid liefert nun beim Eintragen in erwärmte concentrirte Schwefelsäure quantitativ α-Isatinanilid:



Geht man bei diesen Reactionen, statt von Anilin, von dessen Homologen aus, so gelangt man in entsprechender Weise zu Homologen des Isatins bezw. des Indigos. — Für die Fabrikation des Indigo selbst kommt indessen nur das Anilin, also in letzter Instanz nur das Benzol in Betracht, und an diesem Ausgangsmaterial wird es — im Gegensatze zum Toluol — so leicht nicht fehlen. Wenn daher, wie es den Anschein hat, die Sandmeyerschen Reactionen sich im Fabrikbetriebe befriedigend gestalten, so dürfte denselben, auch neben dem Anthranilsäureverfahren, für die technische Indigosynthese eine vielleicht mafsgebende Rolle beschieden sein.

Von sonstigen Indigosynthesen ist Folgendes zu berichten.

M. Kuhara u. M. Chikashigé[1]) fanden, dafs Diphenyldiketopiperazin — erhalten durch Kochen von Monochloracetanilid mit der molecularen Menge Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung — beim Verschmelzen mit Aetzkali ein Product liefert, welches beim Lösen in Wasser und Durchleiten von Luft reichlich Indigo abscheidet. Die Verfasser nehmen an, dafs sich aus dem Diphenyldiketopiperazin durch Spaltung Phenylglykokollkalium bildet, welches sich dann in ψ-Indoxyl verwandelt:



Wahrscheinlich bildet sich auch bei der Flimm'schen Indigosynthese aus Bromacetanilid[2]) zunächst Diphenyldiketopiperazin.

D. Vorländer u. C. Koettnitz[3]) erhielten durch Condensation von Anthranilsäure mit Monobrommalonsäureester den Anthranilmalonsäureester, $COOH.C_6H_4.NH.CH(COOR)_2$, welcher durch Erhitzen mit Schwefelsäure Indigodisulfosäure liefert.

[1]) Amer. Chem. Journ. 24, 167. — [2]) Jahrb. 1, 494, (1891). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2466.

Indoxyl bezw. Indigo bilden sich auch beim Schmelzen mit Alkali, dagegen nicht beim Kochen mit Alkalilauge oder Sodalösung.

Wie die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[1]) gefunden haben, kann die Phenylglycin-o-carbonsäure, statt durch Schmelzen mit Alkali, auch durch Essigsäureanhydrid in Indoxylderivate bezw. Indigo übergeführt werden. Nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.CH_2.COONa\\COONa\end{matrix}\right. + 3(C_2H_3O)_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_3O)\\C(O.C_2H_3O)\end{matrix}\right\rangle CH$$
$$+ CO_2 + 2\,C_2H_3O_2Na + 2\,C_2H_4O_2$$

erhält man Diacetylindoxyl. Durch Erwärmen mit Natronlauge geht es in Indoxylnatrium und weiter in Indigo über. Gelinde wirkende Verseifungsmittel, wie Natriumsulfit oder Phosphat, spalten nur eine Acetylgruppe ab; das so entstehende Monoacetylindoxyl:

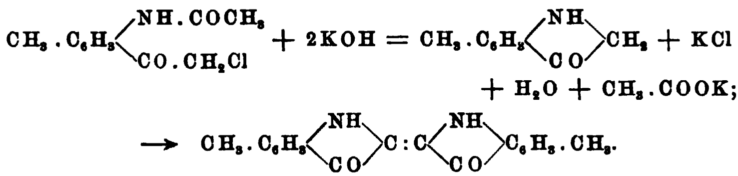
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_3O)\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle CH$$

eignet sich für die Erzeugung von Indigo auf der Faser.

Die Anwendung des synthetischen Indigos in der Färberei war insofern bisher noch keine ganz befriedigende, als derselbe sich in der Küpe nicht genügend leicht und vollständig reduciren liefs, was offenbar auf seine krystallinische Beschaffenheit zurückzuführen war. Nach zwei inhaltlich gleichlautenden französischen Patenten der Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[2]) und der Firma J. R. Geigy u. Co. in Basel[3]) wird dieser Uebelstand beseitigt, wenn man den Farbstoff mit einer Schwefelsäure behandelt, deren Concentration noch nicht zur Sulfirung ausreicht, z. B. 60° B. Es bildet sich eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher schwarzbraune Nadeln — „Indigosulfat“ — auskrystallisiren und welche auf Zusatz von Eiswasser das Indigblau in äufserst fein vertheilter und leicht reducirbarer Form wieder abscheidet. Die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. bringt dieses Product in Teigform unter dem Namen Indigo S in den Handel.

Fr. Kunkell[4]) erhielt aus p-Methyl-o-Acetylamidochloracetophenon durch Kochen mit concentrirter Kalilauge und darauf folgende Oxydation durch Luft oder Wasserstoffsuperoxyd p-Dimethylindigo; das dabei intermediär auftretende p-Methylindoxyl wurde vorläufig nicht isolirt:

[1]) D. R.-P. 108761 v. 4. März 1899; 113240 v. 16. Februar 1898. — [2]) Franz. Pat. 296036 v. 10. Januar 1900. — [3]) Franz. Pat. 296135 v. 13. Januar 1900. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2648.

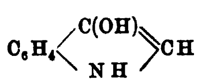


Der Dimethylindigo zeigt ganz das Verhalten des gewöhnlichen Indigos.

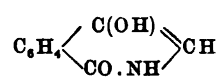
A. v. Janson[1]) führte o-Chlor-o-Nitrobenzaldehyd nach dem Acetonverfahren in o-Dichlorindigo über. Derselbe soll sich leichter verküpen als gewöhnlicher Indigo und diesem auch in der Affinität seiner Leukoverbindung zur Faser überlegen sein. — o-Chlor-o-Nitrobenzaldehyd wird aus o-Nitrotoluol durch Chloriren, Bromiren und darauf folgende Oxydation gewonnen[2]).

Die Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[3]) hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs beim Verschmelzen von Phenylglycin oder Phenylglycin-o-carbonsäure mit Alkali, falls der Luftzutritt nicht völlig ausgeschlossen ist, ein Product entsteht, welches beim Lösen und darauf folgenden Oxydiren neben Indigo Indirubin liefert. Dies beruht auf der schon im vorigen Jahre erwähnten Bildung von Isatin oder Isatinsäure in der Schmelze[4]). Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, das im natürlichen Indigo vorhandene Indigoroth und seine Derivate synthetisch zu erzeugen, was unter Umständen zum Nüanciren des künstlichen Indigos von Interesse sein könnte.

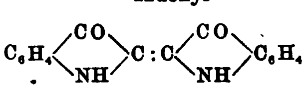
Endlich sei noch erwähnt, dafs S. Gabriel u. J. Colman[5]) aus einem dem Indoxyl analogen 4-Oxy-i-carbostyril durch Oxydation in alkalischer Lösung eine als Carbindigo bezeichnete zinnoberrothe Verbindung erhielten, welche sich wie Indigo zu einem Carbindigweifs reduciren läfst. Die Analogie dieser Körper mit den längst bekannten geht aus den folgenden Formeln hervor:



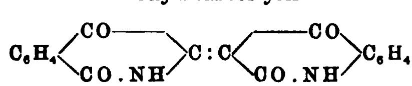
Indoxyl



4-Oxy-i-carbostyril



Indigo



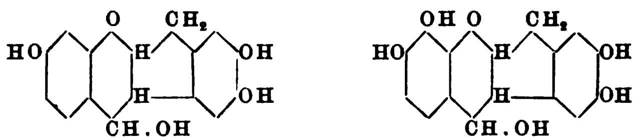
Carbindigo.

[1]) D. R.-P. 112400 vom 14. April 1899. — [2]) D. R.-P. 107501 vom 23. Januar 1898; 107505 vom 10. September 1898. — [3]) D. R.-P. 108128 vom 14. April 1898. — [4]) D. R.-P. 105102; Jahrb. 9, 437 (1899). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 996.

Farbstoffe unbekannter Constitution.

Ueber natürliche Farbstoffe ist zunächst Folgendes zu berichten:

W. H. Perkin jun. hat seine im vorigen Jahre [1]) erwähnten Untersuchungen über Hämatoxylin und Brasilin in Gemeinschaft mit A. W. Gilbody und J. Yates fortgesetzt [2]). Auf Grund verschiedener, bei dem Abbau dieser Farbstoffe erhaltener Spaltungsproducte stellt er für dieselben die Formeln auf:



Brasilin Hämatoxylin.

Da diese von den Anschauungen anderer Forscher wesentlich abweichen [3]) und noch nicht als fest begründet gelten können, so mufs die weitere Entwickelung der Frage abgewartet werden, und es mag hier mit diesem Hinweise sein Bewenden haben.

A. Heffter und W. Feuerstein [4]) untersuchten die in den Früchten von Ribes Embelia — einer bengalischen Droge — enthaltene Embeliasäure. Sie ertheilen der schwach sauren Verbindung, welche ein schwacher gelber Beizenfarbstoff ist, die Formel $C_{18}H_{28}O_4$.

Das im Orlean enthaltene Bixin, $C_{28}H_{35}O_5$ ist nach K. G. Zwick [5]) ein Aether von der Formel $C_{27}H_{31}O_4 . OCH_3$; bei der Wasserdampfdestillation liefert es Palmitinsäure.

Eine neue Methode der Gerbstoffbestimmung gründen L. Specht und Fr. Lorenz [6]) auf die Fällbarkeit des Safranins als Tanninantimonlack und die Reductionsfähigkeit des Safranins durch Hyposulfit. Das gerbstoffhaltige Material wird mit Brechweinstein und Safranin im Ueberschufs gefällt, und letzteres mit Hyposulfit zurücktitrirt. Der Titer des Safranins ist auf Hyposulfit eingestellt. Eine Correction kann event. der Sauerstoffgehalt des Wassers erforderlich machen — wenn man nicht vorzieht, frisch ausgekochtes Wasser zu verwenden.

Die Flechtenstoffe sind wieder mehrfach bearbeitet worden, doch kann auch diesmal nur auf die betreffenden Abhandlungen von O. Widman [7]), E. Paternò [8]), O. Hesse [9]) und W. Zopf [10])

---

[1]) Jahrb. 9, 440 f. (1899). — [2]) Proc. Chem. Soc. 16, 105, 107. — [3]) Vgl. Jahrb. 9, 440 f. (1899). — [4]) Arch. Pharm. 238, 15. — [5]) Ibid. 238, 58. — [6]) Chem.-Ztg. 24, 170. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. 310, 265. — [8]) Gazz. chim. 30, II, 97. — [9]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 62, 321, 430. — [10]) Liebig's Ann. d. Chem. 313, 317.

verwiesen werden. Erwähnt sei nur, dafs Widman für die Usninsäure eine Constitutionsformel aufgestellt hat, welche von Paternò bestritten wurde.

Das durch Oxydation von Rhodanwasserstoff entstehende Kanarin, $C_3HN_3S_3$, wird nach Br. Pawlewski[1]) besonders leicht und unmittelbar rein mittelst Persulfaten erhalten; taucht man mit Ammoniumpersulfat getränkte Wolle in eine Lösung von Rhodanammonium, so wird der Farbstoff direct auf der Faser erzeugt.

Durch Einwirkung aromatischer Diazo- oder Tetrazoverbindungen auf alkalische Lösungen von Zuckerarten erhielten E. Conrad und E. v. Motesicky[2]) Farbstoffe, welche Wolle, Seide und Baumwolle säure-, seifen- und lichtecht gelb bis braun färben. Die Reaction erfolgt unter Stickstoffentwickelung und die Producte sind keine Azofarbstoffe; dieselben lassen sich auch auf der Faser entwickeln. Wendet man relativ beständige Diazoverbindungen an, z. B. Diazocarbon- oder -sulfosäuren, so entstehen zunächst hell gefärbte Zwischenproducte, welche sich in alkalischer Lösung weiter mit Diazokörpern zu brauchbaren Farbstoffen condensiren.

Nach einem Patente der Chem. Fabrik von Heyden, Actienges. in Radebeul[3]) gehen Amidooxycarbonsäuren durch Oxydation in walkechte Farbstoffe über, welche Wolle gebeizt oder ungebeizt braun färben und auch zur Nachbehandlung mit Chromat und dergl. geeignet sind. Sie scheinen nach der Patentschrift zu den Chinonimidfarbstoffen zu gehören.

Basische Farbstoffe unbekannter Zusammensetzung, welche mit den Indulinen und Nigrosinen Aehnlichkeit haben, entstehen nach W. Loeb[4]), wenn man Lösungen aromatischer Nitrokörper und die Salze aromatischer Basen in diesen Basen der elektrolytischen Reduction unterwirft. Die Lösungen der Salze aromatischer Basen in letzteren besitzen ein grofses Leitvermögen und bedeutende Dissociationsfähigkeit. So wird z. B. aus o-Nitrophenol und salzsaurem Anilin, in Anilin gelöst, ein in bronzebraunen Blättchen krystallisirender Farbstoff erhalten, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löst u. s. w.

Chr. Deichler[5]) erhielt eine Reihe neuer Farbstoffe durch Condensation von Anthrachinon oder dessen Derivaten — Oxyanthrachinon, Dinitroanthrachinon, Nitroalizarin u. s. w. — mit Resorcin. Es entstehen stets zwei Reihen von Farbstoffen neben einander: ein rother und ein brauner. Ersterer ist in Alkali unlöslich, löst sich dagegen in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe; die braunen Farbstoffe sind in Alkali löslich und färben

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3164. — [2]) D. R.-P. 110767, 110903 vom 7. Mai 1898. — [3]) D. R.-P. 114271 vom 22. Dec. 1898. — [4]) D. R.-P. 116336 vom 2. Dec. 1899. — [5]) D. R.-P. 108836 vom 6. Aug. 1897.

ungebeizte Wolle und Seide in saurem Bade hellgelb bis roth- und violettbraun. Der rothe Farbstoff aus allen Derivaten färbt in saurem Bade roth. — Verf. glaubt, dafs die rothen Körper durch Condensation gleicher Moleküle Anthrachinon und Resorcin entstehen, die braunen dagegen aus 1 Mol. Anthrachinon und 2 Mol. Resorcin.

Auf dem Gebiete der substantiven Schwefelfarbstoffe hat sich die im vorigen Jahre bemerkbare Hochfluth zu einer wahren Springfluth gesteigert. Etwa 70 Patente wurden allein in Deutschland während des Berichtsjahres auf die Darstellung derartiger Farbstoffe ertheilt. Der hier zur Verfügung stehende Raum gestattet deshalb diesmal auch nicht die blofse Aufzählung. Um so verdienstlicher ist ein von E. Pollak unternommener Versuch, die bisher bekannt gewordenen Producte ihrer Herkunft nach zu klassificiren [1]). Er unterscheidet die folgenden Kategorien:

I. Farbstoffe aus einfachen Benzol- und Naphtalinderivaten. Das wichtigste Patent dieser Gruppe ist D. R.-P. 85330 [2]), welches u. a. die Darstellung von Farbstoffen durch Verschmelzen von p-Phenylendiamin und p-Amidophenol mit Schwefel und Schwefelnatrium zum Gegenstande hat. Das so erhaltene Vidalschwarz bedarf einer Nachoxydation (z. B. mit Bichromat), um ein tiefes Schwarz zu geben. Werthvoll sind auch die schwarzen Schwefelfarbstoffe, welche die Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. aus 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin erhielt [3]).

II. Schwefelfarben aus Diphenylaminderivaten. Diese Gruppe enthält das bisher anscheinend werthvollste Schwarz unter den Schwefelfarbstoffen, das Immedialschwarz von L. Cassella u. Co. [4]). Dasselbe entsteht mittelst der Schwefelschmelze aus dem durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf p-Amidophenol zu erhaltenden Oxydinitrodiphenylamin. Es giebt direct ein schönes, tiefes Schwarz. Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd oder einfacher durch Dämpfen unter Luftzutritt giebt es ein schönes Indigoblau — Immedialblau? [5]). — Das Katigenschwarz der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld scheint aus dem Einwirkungsproducte von 1,3,4-Dinitrochlorbenzol auf o-Amidosalicylsäure — o-Oxydinitrodiphenylamincarbonsäure — durch Schwefelschmelze gewonnen zu werden [6]).

---

[1]) Oesterr. Chem.-Ztg. 3, 465; Chem. Centralbl. 1900, II, S. 1041. — [2]) Jahrb. 6, 489 (1896). — [3]) D. R.-P. 84989; Jahrb. 5, 520 (1895); ferner D. R.-P. 85328, 88847. — [4]) Jahrb. 9, 442 (Fufsnote), 451 (1899). — [5]) Vgl. L. Cassella u. Co., D. R.-P. 110367 vom 29. Mai 1898. — [6]) D. R.-P. 112182 vom 28. März 1899.

III. Farbstoffe aus Anthrachinonderivaten, z. B. das Anthrachinonschwarz der Bad. Anilin- u. Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh. aus Dinitroanthrachinon.

IV. Claytonschwarz der Clayton-Aniline Co. Lim. in Manchester [1]), erhalten durch Einwirkung von Thiosulfat und überschüssiger Mineralsäure auf p-Nitrosophenol.

V. Chlorschwefelverfahren. Bei Einwirkung von SCl_2 und S_2Cl_2 auf p-Amidophenole nach dem D. R.-P. 103646 von L. Cassella u. Co. [2]) entstehen basische, blauschwarze Farbstoffe.

Auch H. Erdmann [3]) hat einige Mittheilungen über Schwefelfarbstoffe gemacht. Er weist darauf hin, dafs Körper von so aufserordentlich hohem Schwefelgehalte eine gewisse Neigung zur Autoxydation haben; wenn diese beim Aufbewahren der gefärbten Stoffe eintritt, so liegt eine doppelte Gefahr vor: einmal ein Verblassen der Farbe, sodann die Zerstörung des Gewebes durch abgespaltene Schwefelsäure. — In der That sind in der Praxis einige Fälle von Faserschwächung bei Verwendung der Schwefelfarbstoffe vorgekommen.

In einem kürzlich versandten Rundschreiben führen nun die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld aus, dafs dieser Uebelstand bei sachgemäfser Ausführung der Färbeoperationen nicht eintritt, und dafs nur bei der Weiterverarbeitung der gefärbten Stoffe, falls beim Bügeln, Pressen oder Dämpfen zu starke Hitze angewandt wird, die mit Säuren oder Metallsalzen behandelte Faser leiden kann. Auch dieser Uebelstand wird aber, wie die genannte Firma gefunden hat, durch eine schwach alkalische Nachbehandlung vermieden. In diesem Falle tritt nur dann eine Schwächung der Faser ein, wenn auch die ungefärbte Faser gelitten hätte, also die für Baumwolle überhaupt zulässige Temperatur überschritten wurde.

Während so der technische Besitzstand auf dem neu erschlossenen Gebiete rapide wächst, ist für die wissenschaftliche Erforschung desselben noch nirgends ein Ausgangspunkt gefunden worden. Auch eine kurze Mittheilung von C. Ris [4]), welcher durch Verschmelzen von p-Amidophenol, Oxyazobenzol und Schwefel ein Zwischenproduct der Vidalschwarzbildung erhielt, bietet vorläufig noch keinen Anhalt zur Beurtheilung der Constitution dieser merkwürdigen Körper. — Man verwendet auf 4 Mol. p-Amidophenol 2 Mol. Oxyazobenzol und ca. 7 At. Schwefel. Bei 180 bis 190° tritt eine lebhafte Reaction ein, es entweichen Ströme von Ammoniak und Anilindämpfen, Schwefelwasserstoff ist dagegen

[1]) D. R.-P. 106030 vom 19. Juni 1898; 106036 vom 8. Nov. 1898. — [2]) Jahrb. 9, 442 (1899). — [3]) Chem. Ind. 24, 51. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 796 (1900).

kaum nachweisbar. Das aus der Schmelze isolirte Reactionsproduct ist farblos; es enthält 8,56 Proc. N und 26,37 Proc. S. Krystallisirt konnte es nicht erhalten werden. Durch Oxydationsmittel liefert es tiefschwarze Niederschläge, die sich in Natronlauge mit schwarzer Farbe lösen; hydrirende Agentien reduciren den Körper unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung. Auch beim Erhitzen auf 200° entweicht H_2S, und der Rückstand enthält dann einen in Alkalien und Schwefelalkalien löslichen schwarzen Farbstoff. Schmilzt man die Substanz mit Schwefel zusammen, so wird sie glatt in einen schwarzen Farbstoff übergeführt, der nun in Säuren nicht mehr löslich ist, leicht dagegen in Alkalien und Schwefelalkalien. — Statt Amidophenol und Oxyazobenzol können auch homologe oder analoge Verbindungen mit ähnlichem, aber weniger glattem Erfolge derselben Reaction unterworfen werden. — Schmilzt man p-Amidophenol allein mit Schwefel, so wird ein dem vorigen nahestehendes, aber damit nicht identisches Product erhalten.

Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

P. Friedlaender.

Literatur. Von dem bekannten bereits früher[1]) besprochenen Handbuch der Färberei der Gespinnstfasern von Dr. E. Knecht, Chr. Rawson und Dr. R. Löwenthal erschien, von Dr. R. Löwenthal herausgegeben[2]), eine neue Auflage, welche die bereits an der ersten hervorgehobenen Vorzüge in erhöhtem Mafse besitzt. Der Umfang der beiden Bände hat sich um ca. 300 Seiten vergröfsert, die Abbildungen sind bedeutend vermehrt; inhaltlich giebt das Werk über alle Fragen der Färberei erschöpfende Auskunft, ohne sich in Receptdetails zu verlieren. Für ein eingehendes Studium dieser Materie bietet es jedenfalls die beste jetzt existirende Anleitung. Zu erwähnen sind ferner: Dr. J. Herzfeld, Die Bleichmittel, Beizen und Farbstoffe, bearbeitet (aber kaum verbessert) von Dr. F. Schneider[3]).

Dr. W. Massot[4]), Kurze Anleitung zur Appreturanalyse, unternimmt den dankenswerthen Versuch, auf diesem wichtigen und schwierigen, publicistisch bisher wenig bearbeiteten Gebiete der Textilindustrie Klarheit zu verbreiten. Besteht auch die beste Methode, die Zusammensetzung einer Appretur herauszubekommen, wohl immer noch in synthetischen Versuchen (zu denen sehr viel praktische Erfahrung gehört), so geben doch die mitgetheilten Analysenmethoden sehr vielfach wichtige Fingerzeige, wenn sie auch für die organischen Bestandtheile einer Appretur nicht ausreichen.

Im Hartleben'schen Verlage und dem bekannten Rahmen dieser Compendien praktisch eingefügt, erschien ein Werk von Max Böttler, Die vegetabilischen Faserstoffe, das aber auf 195 Seiten nicht nur diese (mit recht guten Abbildungen) schildert,

---

[1]) Jahrb. 5, 522 (1895). — [2]) Berlin, W. u. S. Löwenthal, 1900. — [3]) Berlin, S. Fischer's technolog. Verlag, 1900. — [4]) Berlin, J. Springer, 1900.

sondern auch das Reinigen und Bleichen derselben, das Beizen und Färben, sowie die landläufigsten Farbstoffe.

Der Abschlufs eines Jahrhunderts, das die Industrie der Textilfasern nachhaltiger gefördert hat als vorangegangene Jahrtausende, hat, wie wohl auf allen industriellen Gebieten, so auch hier rückblickende Betrachtungen gezeitigt, in denen die aufserordentliche Entwickelung durchgängig mit Genugthuung constatirt wurde [1]).

Die Fortschritte, die in der Veredelung der Textilstoffe in der Färberei und Druckerei, namentlich in den letzten Decennien gemacht wurden, waren in der That so überwältigend grofse, dafs man kaum erwarten darf, die Entwickelung der nächsten Zeit mit der vergangenen gleichen Schritt halten zu sehen.

Spinnfasern.

Die künstliche Seide verschiedenen Ursprungs hat in letzter Zeit eine recht eingehende literarische Bearbeitung erfahren. Neben der Chardonnetseide aus Nitrocellulose, deren Färbemethoden G. Alexander [2]) bespricht, interessirte namentlich die Pauly'sche aus Cellulose bestehende. Für die Herstellung derselben sind möglichst concentrirte (ca. 8 proc.) Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak erforderlich, für welche verschiedene modificirte Darstellungsmethoden vorliegen, auf die verwiesen sei [3]). Die Gewinnung von künstlicher Seide aus Viscose [4]) wie aus Cellulosetetraacetat [4]) scheint noch nicht fabrikmäfsige Dimensionen angenommen zu haben. Desgleichen die Versuche, spinnfähige Fäden aus der Lösung von Cellulose in concentrirter Chlorzinklösung herzustellen [5]), wobei wie auch beim Kupferoxydammoniak gröfsere Concentrationen erreicht werden, wenn man hydratisirte oder etwas oxydirte Cellulose verwendet. Derartige Lösungen konnten bisher nur für die Herstellung von Kohlenfäden für elektrische Glühlampen benutzt werden.

Die Anforderungen, die man für die Gewinnung der sogen. Vanduaraseide von Millar [6]) aus Gelatineformaldehyd an den Leim stellen mufs, wurden von Ch. Miller [7]) erörtert. Das mikroskopische und mikrochemische Verhalten der verschiedenen Arten von Kunstseide, ihre Hygroskopicitäts- und Festigkeits-

---

[1]) Vergl. namentlich A. Kielmeyer, Färberztg. 1900, S. 1 ff. — [2]) Dyer and calico printer 1900, p. 117. — [3]) Frémery u. Urban, Franz. Pat. 286925; Société générale sur la fabrication des matières plastiques, Paris; D. R.-P. 113208; Dr. E. Bronnert, D. R.-P. 109996. — [4]) Vgl. Jahrb. 8, 319, 455 (1898); ferner O. N. Witt, Chem. Ind. 24, 270. — [5]) Dr. E. Bronnert, D. R.-P. 118836, 118837; Bull. Mulhouse 1900; Rev. gén. mat. color. 1900, p. 279. — [6]) Jahrb. 9, 446 (1899). — [7]) Journ. soc. chem. Ind. 19, 326.

verhältnisse etc. fanden in C. Hassak[1]) einen Bearbeiter. Endlich liegt auch über dieses Thema bereits eine eigene Monographie vor, in der das bisher bekannt Gewordene in dankenswerther Weise zusammengestellt ist: Dr. C. Süvern, Die künstliche Seide, ihre Herstellung, Eigenschaft und Verwendung, Berlin, Julius Springer, 1900.

Praktisch ist die Sachlage auf diesem Gebiete wenig verändert. Die geringe Zugfestigkeit aller Seidensurrogate, die beispielsweise bei der Chardonnetseide feucht kaum $^1/_{10}$ der natürlichen Seide beträgt, schliefst eine eigentliche Concurrenz mit letzterer aus. Dagegen ermöglicht der sehr viel stärkere Glanz wieder Effecte, die mit dem Naturproducte nicht zu erreichen sind und (saisonweise) sehr gute Preise erzielen.

Die bemerkenswerthen Mittheilungen über die natürliche Seide sind äufserst spärlich. Nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) soll das Entbasten der Rohseide im Wesentlichen durch eine kurze Behandlung mit sehr concentrirter Natronlauge bei Gegenwart von Traubenzucker oder Glycerin vorgenommen werden. Auf die schützende Wirkung des Glycerins beim Behandeln von Wolle mit Natronlauge wurde schon früher von Kertesz und Buntrock hingewiesen.

Wolle. Die Veränderungen, welche die Wollfaser bei der Behandlung mit Chlor erleidet, sind schon wiederholt und in verschiedener Richtung technisch mit Erfolg verwerthet worden[3]). Neuerdings dient die veränderte Affinität zu Farbstoffen zur Herstellung von Melangen, die, aus Mischungen gewöhnlicher und gechlorter Wolle hergestellt, im Stück ausgefärbt werden[4]).

Ueber die Reaction der Wollfaser mit salpetriger Säure lagen bereits verschiedene Versuche vor, aus denen zum Theil geschlossen wurde, dafs sich hierbei eine Art Diazoverbindung bilde, da die so behandelte Wolle sich mit Phenolen etc. ziemlich intensiv (unter Bildung von Azofarbstoffen?) färbt. Diese Annahme mufs schon deshalb sehr zweifelhaft erscheinen, weil die in der Wollsubstanz eventuell vorhandenen Amidogruppen jedenfalls zum gröfsten Theil an aliphatische Reste gebunden sind. Nach neueren Untersuchungen von V. Flick[5]) hätte man hier eher an die Bildung einer „Nitrosowolle“ zu denken, die mit Phenolen Chinonoximfarbstoffe bildet; doch halten E. Grandmougin und H. Bourry[6]) auch diese Annahme mit Recht für zu wenig begründet.

---

[1]) D. R.-P. 110633. — [2]) D. R.-P. 110633. — [3]) Jahrb. 2, 510 (1892). — [4]) L. Cassella u. Co., D. R.-P. 108714; C. Thurm, Färberztg. 1900, S. 8. — [5]) Bull. Mulhouse 1900, p. 221, 227. — [6]) Journ. Soc. Dyers and Colorists 1900, p. 27.

Sehr gewagt scheint auch die Ansicht von H. L. Mitchell[1]), dafs die alkalilösliche, braune Substanz, die er bei der Einwirkung von Lauge und Schwefelkohlenstoff auf Wolle erhielt, ein der Viscose analoges Xanthat der Wolle darstellt; es handelt sich hier wohl zweifellos um tiefer gehende complicirtere Zersetzungen. Von grofsem Interesse ist eine ausführlichere Arbeit von A. Stepanor[2]), der die Absorptionsfähigkeit der Wollfaser (sowie auch anderer albuminartiger Verbindungen) gegenüber Kalilauge und Schwefelsäure von verschiedener Concentration bestimmte. Die Schlüsse, die aus dem sehr reichhaltigen experimentellen Material gezogen werden und die auch eventuell für die Färbetheorie von Interesse sind, sind allerdings nicht einwandsfrei, doch ginge eine ausführliche Besprechung und Discussion über den Rahmen des Referates hinaus. Ueber das Bleichen von Jute, wobei Chlorkalk und Permanganat als hauptsächlichste Oxydationsmittel zur Verwendung kommen, finden sich zusammenfassende Angaben in der Oesterreichischen Wollen- und Leinenindustrie[3]). Ueber dasselbe Thema berichtet A. Busch[4]), endlich ist von Chr. Knap[5]) ein Verfahren zur Veredlung von Jute beschrieben worden, bei dem concentrirte warme Natronlauge als Hauptagens wirkt.

Färberei und Zeugdruck.

Färbetheorie. Bei diesem Thema ist insofern ein erfreulicher Fortschritt zu constatiren, als die Vorgänge des Färbens von Textilstoffen nicht mehr, wie es früher häufig geschah, nur unter einem Gesichtswinkel — als physikalische oder chemische — aufgefafst werden, vielmehr sich die Ueberzeugung Bahn bricht, dafs beim Zustandekommen einer Färbung sehr viele Factoren mitwirken.

Vergleiche hierüber die sehr treffenden Bemerkungen von M. Prud'homme[6]) gegenüber M. P. Sisley[7]), woran sich eine ziemlich umfangreiche Discussion geschlossen, auf welche hier nur hingewiesen sei [M. P. Sisley[8]), E. Knecht[9]), C. Gillet[10]), M. Prud'homme[11]), P. D. Zacharias[12])].

In der Baumwollfärberei haben die grofsen Vorzüge, welche die Verwendung der sogen. Schwefelfarben mit sich bringt — bequemes Färbeverfahren, grofse Licht- und Wasch-

[1]) Journ. Soc. Dyers and Colorists 1900, p. 27. — [2]) Rev. gén. mat. color. 1900, p. 246. — [3]) Ibid. 1900, p. 176. — [4]) Mitth. technol. Gewerbem. Wien 1900, S. 155. — [5]) D. R.-P. 113627. — [6]) Rev. gén. mat. color. 1900, p. 156. — [7]) Ibid. 1900, p. 113. — [8]) Ibid. 1900, p. 180, 210, 246. — [9]) Ibid. 1900, p. 182. — [10]) Ibid. 1900, p. 183, 305. — [11]) Ibid. 1900, p. 189, 209. — [12]) Ibid. 1900, p. 307.

echtheit der Färbungen —, einen noch immer steigenden Consum zur Folge, den die Farbenfabriken durch Darstellung zahlreicher neuer Repräsentanten dieser interessanten, noch völlig räthselhaften Farbstoffgruppe nach Möglichkeit zu fördern suchen. Zu den bisherigen dunkelbraunen, schwarzen, schwarzblauen und olivengrünen Schwefelfarbstoffen hat sich in dem Immedialreinblau von L. Cassella u. Co. ein Product von sehr reiner, fast methylenblauartiger Nuance gesellt, über dessen Bedeutung ein Urtheil abzugeben aber angesichts des noch nicht genügend erprobten Färbeverfahrens verfrüht wäre.

Die früher gefürchtete Unegalität resp. das Bronziren bei Garnfärbungen mit Schwefelfarben rührt wohl in erster Linie von einer ungleichen Oxydation des zum Theil reducirt in der Flotte vorhandenen Farbstoffs her, wobei es ziemlich gleichgültig ist, ob in der Farbstofflösung Schwefelnatrium, trithiokohlensaures Natron oder ein ähnliches Reductionsmittel vorhanden. Die Hauptsache ist schnelles und gleichmäfsiges Ausquetschen der Farblauge (event. sofortiges Spülen mit Wasser). Bemerkungen über die Schwächung der Faser, die beim Färben mit Schwefelfarben auftreten kann und die zum Theil auf die Anwesenheit von freiem Schwefel zurückgeführt wird, der sich auf der Faser allmählich zu Schwefelsäure oxydirt(?), brachte Chapuis[1]). Neu ist hier die Verwendung von Schwefelschwarz (Immedialschwarz) zur Herstellung dunkelgrauer Muster im Kattundruck durch Aufdruck mit Bisulfit und essigsaurem Chrom[2]).

Für die Nachbehandlung von Baumwollazofarbstoffen auf der Faser liegen eine grofse Anzahl verschiedener Vorschläge vor. Ich sehe hierbei von den bekannten Methoden des Diazotirens und Entwickelns auf der Faser, der Nachbehandlung mit Diazoverbindungen (Nitrazol etc.), mit Chrom- oder Kupfersalzen ab. Dafs die Anwesenheit letzterer namentlich die Lichtechtheit günstig beeinflufst, ist seit Langem bekannt, eine gleich günstige Wirkung besitzt nach H. E. Akroyd und P. Krais[3]) angeblich auch Thiosulfat.

Interessanter sind die Methoden, Farbstoffe auf der Faser durch Einwirkung reactionsfähiger Aldehyde oder ihrer Derivate zu modificiren. Läfst man Formaldehyd auf Amido- oder Oxyazofarbstoffe einwirken, so entstehen in den meisten Fällen Condensationsproducte, die sich häufig durch eine abweichende Nuance und schwerere Löslichkeit von den ursprünglichen unterscheiden. Besonders leicht wirkt Formaldehyd auf Azoderivate des Resorcins und m-Phenylendiamins ein und führt hier bisweilen zu technisch

---

[1]) Journ. Soc. Dyers and Colorists 1900, p. 84. — [2]) W. Hofacker, Färberztg. 1900, S. 75. — [3]) Franz. Pat. 295190.

brauchbaren Resultaten. So wird die Baumwollfärbung des Isodiphenylschwarz, p-Phenylendiamin-γ-säure, m-Phenylendiamin, Resorcin, durch Nachbehandlung mit Formaldehyd vollständig waschecht. In anderen Fällen ist die Wirkung nicht so hervortretend, und unter Umständen tritt sogar vollständige Entfärbung ein; so namentlich bei o-Amidoazoderivaten der Benzidinreihe. Zweifellos findet in diesen Fällen eine Vereinigung des Formaldehyds mit den Amido- resp. Hydroxylgruppen statt, und auf ähnlichen Vorgängen, wenn auch mit wesentlich anderem Endresultat, beruht wohl auch die Wirkung des sogen. Solidogen A[2]) der Farbwerke Höchst, auf das schon im letzten Berichte hingewiesen wurde. Das Handelsproduct, eine bräunliche Flüssigkeit, ist nicht einheitlich, sondern enthält die salzsauren Salze der Einwirkungsproducte von Formaldehyd auf o- und p-Toluidin, im Wesentlichen Amidobenzylaniline, $NH_2C_6H_4—CH_2—NH . C_6H_5$, doch wirken auch eine grofse Anzahl anderer Verbindungen, die die Gruppe $—NH—CH_2—$ oder $—N . Alkyl—CH_2—$ beiderseitig an aromatische Reste gebunden, wie z. B. Anhydro-p-amidobenzylalkohol, in gleicher Weise, d. h. Baumwollfarbstoffe, welche Amido- oder Monalkylamidogruppen enthalten, werden dadurch beim Kochen ihrer Ausfärbungen substituirt, wodurch Nuancen- und Echtheitsänderungen eintreten. In gleicher Weise werden auch hydroxylhaltige Farbstoffe der Phtaleïnreihe, Eosin etc., verändert und wasserunlöslich gemacht. Die Nachbehandlung mit Solidogen führt hier zu etwas blaustichigeren, aber wesentlich waschechteren Tönen, die Färbungen mit Congo, Benzopurpurin etc. werden nur wenig blauer, aber fast absolut säureecht. In beiden Fällen findet wohl unter Abspaltung von Anilin ein Ersatz von Hydroxyl- resp. Amidowasserstoffatomen durch Amidobenzyl, $—CH_2 . C_6H_4NH_2$, statt.

Obwohl übrigens diese interessante Reaction einigen der dringendsten Wünsche der Färber gerecht zu werden vermag, ist die Verwendung von Solidogen A hauptsächlich aus pecuniären Gründen vorläufig noch keine sehr grofse.

Bei der Herstellung von p-Nitranilinroth im Druck ist ein Illuminationsverfahren von praktischem Interesse, das, schon seit einiger Zeit von verschiedenen Firmen ausgeübt, doch erst neuerdings durch die Patentbeschreibung von Rolffs u. Co.[3]) allgemein bekannt wurde. Das Princip des Verfahrens besteht darin, dafs

---

[1]) J. R. Geigy u. Co., D. R.-P. 114634; Dr. E. Grossmann, Färberztg. 1900, S. 53; Franz. Pat. 290713. — [2]) Franz. Pat. 296975; Färberztg. 1900. S. 104, 106; S. Jakobi, Chem.-Ztg. 1900, S. 567; Rev. gén. mat. color. 1900, p. 315. — [3]) D. R.-P. 113238. Hinsichtlich der Opposition, die gegen die Ertheilung dieses Patentes resp. dessen Gültigkeit gemacht wurde, vergl. Bull. soc. Mulhouse 1900, p. 94.

Tannin, in nicht zu geringer Menge auf eine β-Naphtolnatriumgrundirung aufgedruckt, die Entwickelung von p-Nitranilinroth an der betreffenden Stelle verhindert; farbige Muster, die gegen die früher mit Zinnsalz reservirten wesentlich lebhafter ausfallen, werden demnach erhalten, wenn man die Naphtolgrundirung mit einem basischen Farbstoff, Tannin und einer organischen Säure bedruckt, mit Diazolösung entwickelt etc. Derselbe Effect läfst sich natürlich auch erzielen, wenn der basische Farbstoff zuerst fixirt wird, hierauf ohne vorheriges Spülen mit β-Naphtol foulardirt und dann entwickelt wird. Eine Reserve wesentlich anderer Natur bei gleichem Endresultat, namentlich bei tieferen Nuancen, schlagen die Farbwerke Höchst vor. Bedruckt man den naphtolirten Stoff mit einem basischen Farbstoff und essigsaurer Tanninverdickung, der eine (auch schwach essigsauer) leicht combinirende Amidonaphtol- oder Dioxynaphtalin- etc.-sulfosäure (wie Chromotropsäure) zugesetzt ist, dämpft und entwickelt mit p-Nitranilin, so entsteht an der betreffenden Stelle neben dem fixirten basischen Farbstoff ein leicht löslicher, saurer der angewandten Sulfosäure, der aber beim Seifen vollkommen entfernt wird.

Ueber die Anwendung einiger neuerer Naphtolazofarben, Eisrosa von Kinzlberger u. Co., Naphtolrosa (Thann et Mulhouse), berichtet L. Caberti[1]).

Vorschläge, bei der Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser, die Reihenfolge der Operationen zu verändern, sind schon sehr häufig, aber bisher immer mit negativem Erfolge gemacht. Neu ist hier ein Verfahren von Dr. Hepburn[2]), auf der Faser zunächst die Diazoverbindung (p-Nitranilin etc.) als wolframsaures Salz zu fixiren (durch Aufdruck auf mit wolframsaurem Natron imprägnirtem Stoff) und dann mit alkalischer Naphtollösung zu entwickeln.

H. Schmid[3]) berichtet über verschiedene Methoden, das Vergrünen von Anilinschwarz zu verhindern, eine Erscheinung, die im Wesentlichen auf einer sauren Reduction (SO_2) desselben beruht und bei reinem Anilinschwarz auffälliger ist als bei Schwarz, das aus Anilin in Mischung mit anderen Basen erzeugt wird. Am besten begegnet man diesem Uebelstande durch eine weitergehende, nachträgliche Oxydation, z. B. nach dem Verfahren von Scheurer durch Imprägniren mit chlorsaurem Kupfer (und etwas Anilinsalz) und kurzes Dämpfen.

Ueber eine Methode, Anilinschwarz durch Aufdruck von Natriumnitrit zu reserviren, die vor bisher geübten schwerlich Vorzüge bietet, macht W. Popielsky[4]) Angaben.

---

[1]) Färberztg. 1900, S. 254. — [2]) D. R.-P. 108231, 109699. — [3]) Bull. Mulhouse 1900, p. 134. — [4]) Färberztg. 1900, S. 39.

Das für basische Farbstoffe als Antimonbeize neuerdings[1]) wieder empfohlene Antimonin (Calciumantimonyllactat), das bei guter Ausnutzung des Antimons keine störende Säure im Bade erzeugt, wurde schon früher[2]) besprochen.

Für die Indigofärberei steht natürlich das synthetische Indigblau im Vordergrunde des Interesses. Dasselbe hat in der Baumwollfärberei schneller Boden gefafst, als man anfänglich erwarten durfte, und namentlich im Kattundruck den natürlichen Farbstoff zum Theil schon verdrängt. Neben dem „Indigo rein“ der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, dem Indigo der Farbwerke Höchst, dem Indigosalz von Kalle u. Co. bringt neuerdings auch die Société chimique des usines du Rhône Indigo in den Handel (aus o-Nitrobenzaldehyd, durch directe Oxydation von o-Nitrotoluol gewonnen); ferner Indigo R und B[3]) (aus nitrirtem m-Toluylaldehyd, aus m-Xylol), deren Nuancendifferenzen durch die Buchstaben ausgedrückt sind, sowie deren Sulfosäuren. Letztere zeigen im Vergleiche zu Indigcarmin eine auffallende Widerstandsfähigkeit gegen Licht.

Die Küpenführung bot für die an den natürlichen Farbstoff gewöhnten Färber anfänglich eine gewisse Schwierigkeit. Der synthetische Indigo scheint schwerer durch Reductionsmittel angreifbar, zweifellos nur in Folge seiner physikalischen Beschaffenheit. Welches Product sich in dieser Hinsicht besser verarbeiten läfst, ob das badische oder das Höchster, bleibe angesichts der entgegengesetzten Ansichten von F. Ullmann[4]) und A. Binz und F. Rung[5]) dahingestellt. Jedenfalls scheint eine die Reduction erleichternde feinere Vertheilung, wie sie z. B. durch Lösen in kalter Schwefelsäure von 60 bis 65° B. und Ausfällen mit Wasser ohne Verlust erreicht werden kann[6]), noch wünschenswerth zu sein.

Auch darüber gehen die Ansichten aus einander, ob der künstliche Farbstoff ebenso fest auf der Faser haftet und von welchem Einflusse die Verunreinigungen des natürlichen Productes auf die Aufnahmefähigkeit der Faser sind. Der anfänglich von der Badischen Anilin- und Sodafabrik empfohlene Zusatz von Leim[7]) (Eiweifs, Caseïn) zur Küpe scheint ohne Einflufs hierauf zu sein. Ueber den neuerlichen Vorschlag der Farbwerke Höchst[8]), bei Gegenwart von Leim und Bisulfit neutral oder schwach sauer zu küpen, liegen noch keine praktischen Erfahrungen vor. Alles dies sind jedoch Anstände, die zweifellos bald be-

[1]) Fr. Düring, Färberztg. 1900, S. 320. — [2]) Jahrb. 7, 474 (1897). — [3]) M. Kötschet, Rev. gén. mat. color. 1900, p. 158. — [4]) Färberztg. 1900, S. 115, 392. — [5]) Ibid. 1900, S. 352, 372. — [6]) J. R. Geigy u. Co., Franz. Pat. 296135; Badische Anilin- u. Sodafabrik, Franz. Pat. 296036. — [7]) D. R.-P. 112942. — [8]) Franz. Pat. 299921.

seitigt werden und die erfahrungsmäfsig bei der Einführung jeder wichtigen Neuerung auftreten.

Die Verwendung einer concentrirten Hydrosulfitküpe für die Befestigung von Indigo im Kattundruck konnte bisher wegen ihrer Zersetzlichkeit praktisch nicht durchgeführt werden. Beachtung verdient hier ein Vorschlag von A. Pelizza[1]), an Stelle von Zink und Bisulfit Zink, Indigo und die Bisulfitverbindung des Acetons aufzudrucken, die erst beim Dämpfen reagirt. Dieselbe Mischung läfst sich auch zur Reduction anderer Farbstoffe auf der Faser, z. B. p-Nitranilinroth, verwenden.

Appretur.

Das Problem, beliebige Stoffe unter Conservirung ihrer Porosität wasserdicht zu machen, ist noch nicht in befriedigender Weise gelöst und an den vorzugsweise in Betracht kommenden Imprägnirungsmitteln (Kautschuklösungen resp. fettsaure Thonerde) ist schon seit längerer Zeit nichts geändert, so sehr eine befriedigende Lösung der Aufgabe auch einem allgemeinen Bedürfnifs entsprechen würde. Hinsichtlich der Herstellung der wasserdichten gummirten Gewebe wurde von C. O. Weber[2]) auf die verschiedenartigen bei der Fabrikation eventuell vorkommenden Fehler hingewiesen, unter denen namentlich die zersetzenden Wirkungen hervorgehoben seien, die selbst kleine Mengen von Kupfersalzen ausüben. Neu ist auf diesem Gebiete ein Vorschlag von G. G. Hepburn[3]), Gewebe durch Imprägniren mit einer Benzin-Schwefelkohlenstofflösung von Kupfer- (Zink- etc.) -wolframat und Oelsäure wasserdicht zu machen, während A. Nieske[4]) molybdänsaure Salze benutzt, um Stoffe unverbrennlich zu machen. Zusammenfassende Angaben über derartige Methoden wurden in der Oesterr. Wollen- und Leinenindustrie 1900, S. 1178 veröffentlicht.

[1]) Bull. Mulhouse 1900, p. 48. — [2]) Journ. Soc. Dyers and Colorists 1900, p. 98. — [3]) D. R.-P. 119101. — [4]) D. R.-P. 114024.

Photographie.

Von

J. M. Eder und E. Valenta.

Photographische Optik.

Auf dem Gebiete der photographischen Optik sind manche Fortschritte zu verzeichnen, welche durch die Einführung neuer Glasarten in diesen Industriezweig vorbereitet waren. Die Firma Zeiſs in Jena bringt gegenwärtig drei Objectivtypen „Protar (Anastigmat), Planar und Unar“ in den Handel. Das lichtstarke „Planar“ ist ein Specialobjectiv, welches vermöge Gewichtes, groſser Dimensionen und hohen Preises nur in bestimmten Fällen Verwendung finden dürfte [1]). Das „Unar“ stellt sich bezüglich Lichtstärke und Construction zwischen Planar und Anastigmat. — Die Goerz'schen „Doppelanastigmate“ werden seit 1900 mit der Helligkeit f/5.5 erzeugt. Ein gutes Objectiv, „Aristostigmat“, brachte H. Meyer auf den Markt. — Die auſserordentlichen Ansprüche, welche die Reproductionstechnik der Neuzeit an die photographische Optik stellt, haben zur Construction von Objectiven mit für die Zwecke der Praxis so gut als vollkommener Beseitigung des secundären Spectrums geführt. Es sind dies Objective, welche speciell für die Zwecke des Dreifarbendruckes bestimmt sind und welche die Firma Voigtländer in Braunschweig als „Apochromat-Collinear“ in den Handel bringt [2]). Die gewöhnlichen photographischen Objective sind bezüglich der chromatischen Abweichung derart corrigirt, daſs die beiden Stellen des Spectrums, in denen die optische und die actinische Wirkung ihr Maximum erreicht (Gelb und Blau), zusammengelegt erscheinen, bei den Apochromatcollinearen ist die chromatische Abweichung derart corrigirt, daſs

[1]) Buchner, Photogr. Corresp. 1900, S. 321. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1901, S. 100.

keine Einstellungsdifferenzen zwischen Roth, Grün und Blau zu merken sind, oder genauer gesagt: Es ist für die mittlere Ringzone des Objectivs eine fast vollkommene Strahlenvereinigung innerhalb des Spectralbezirkes C bis G erreicht.

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Einige Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn werden durch den Einfluſs des Lichtes verändert, wie F. Kohlrausch[1]) nachwies.

Palladooxalat ist nach Loiseleur[2]) lichtempfindlich. Lösungen von Quecksilberjodid in Methylalkohol, Chloroform, Aethylbromid scheiden bei Einwirkung von Sonnenlicht nach Sulc[3]) allmählich Jod ab.

Ueber die „Zersetzung des Jodoforms in Chloroformlösung durch Licht" berichtet Schuyten[4]). Nach den Versuchen des genannten Autors zersetzen sich verdünnte Lösungen rascher und wird der Zersetzungsproceſs durch Luftzutritt gefördert.

Nach Ciamician und Silber[5]) vermögen ähnlich den Chinonen und dem Nitrobenzol auch einfache Ketone und Aldehyde im Sonnenlichte auf Alkohol oxydirend zu wirken.

Als lichtempfindlich haben sich weiter die Metallverbindungen des Saccharins gezeigt, z. B. das durch Mischung der Baryumsaccharinverbindung mit Ferrisulfat (in molekularem Gewichtsverhältnisse) erhaltene wasserlösliche Ferrisaccharinat, welches gelatinirte Papiere lichtempfindlich macht. Man kann die Copien auf so präparirtem Papier mit Ferro- oder Ferricyaniden, Amidophenolen, welche gefärbte Verbindungen geben, entwickeln. Mangani-, Ceri- und Kobaltisaccharinate verhalten sich ähnlich [A. u. L. Lumière[6])].

Ferrocyankalium in wässeriger Lösung nimmt durch Einwirkung von Sonnenlicht beim Durchleiten von Luft eine alkalische Reaction an. Die Menge des gebildeten Alkalis ist auſserordentlich klein (Reaction mit Phenolphtaleïn). Durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wird der Eintritt dieser alkalischen Reaction sehr beschleunigt. Man kann hiermit sogar Lichtbilder erzeugen, wenn man Flieſspapier mit einer durch Phenolphtaleïn eben getrübten concentrirten Lösung von Ferrocyankalium und einigen Tropfen neutralem Wasserstoffsuperoxyd tränkt und dann belichtet; die belichteten Stellen werden roth. — Mischt man schwach alkalisches Phenolphtaleïn mit wasserstoffsuperoxydhaltiger Ferridcyankaliumlösung, so bleiben die beschatteten Stellen roth, die belichteten

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 257 (1900). — [2]) Photogr. Corresp. 1900, S. 710. — [3]) Chem. Centralbl. **1**, 89 (1901). — [4]) Ibid. **1**, 1007 (1900). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2911 ff. — [6]) Franz. Pat. 295 536 vom 19. Dec. 1899.

werden weifs. — Reines Wasserstoffsuperoxyd ist nicht lichtempfindlich (Bredig, Müller, v. Berneck). — Gemische von Wasserstoffhyperoxyd mit Ferrocyankalium zersetzen sich in hellem Sonnenlicht unter lebhafter Gasentwickelung. Gemische von rothem und gelbem Blautlaugensalz in entsprechendem Verhältnifs bleiben beim Besonnen lange neutral. Solche Gemische zersetzen Wasserstoffhyperoxyd nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

worin k eine Constante, a die anfängliche Concentration und x die zersetzte Menge H_2O_2 bedeutet. Es ist nur eine kurze Insolation nöthig, um eine nachher auch im Dunkeln fortdauernde maximale Reactionsbeschleunigung durch die Blutlaugensalze zu bekommen. Die Ursache dieser Reactionsbeschleunigung mufs in der Entstehung eines Katalysators aus K_4FeCy_6 und K_3FeCy_6 im Sonnenlicht gesucht werden, der auch beim nachherigen Verdunkeln noch wirksam fortbestehen bleibt [1]).

Setzt man eine alkoholische Lösung von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ etwa acht Tage, und eine alkoholische Lösung von Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$, etwa einen Monat dem directen Sonnenlichte aus, so wird der Alkohol zu Aldehyd oxydirt, während die Ketone eine Reduction zu Benzpinakon, $(C_6H_5)C.OH.C(OH)(C_6H_5)_2$, beziehungsweise Acetophenonpinakon, $(CH_3)(C_6H_5)C.(OH)(OH)C(C_6H_5)(CH_3)$, erleiden.

α-Naphtol färbt sich am Lichte allmählich röthlich, β-Naphtol gelblich [E. Vogel [2])].

Das durch Diazotiren von o-Amidosalicylsäure erhaltene gelbe Diazoproduct ist sehr lichtempfindlich. Es ist in Wasser und Alkohol wenig, dagegen leicht in verdünnten Alkalien löslich. Werden diese Lösungen auf Papier aufgetragen und wird dieses letztere dann im Dunkeln getrocknet, so erhält man ein Copierpapier, welches, unter einem Negative belichtet, ein rothes Bild liefert.

Dieses Bild ist lichtecht und kann durch Behandeln mit verschiedenen Metallsalzen sowie auch mit Kalk- oder Barytwasser in verschiedenen Nuancen getont werden. Dieselbe Reaction geben auch die Derivate der o-Amidosalicylsäure [M. Schoen [3])].

Nach Gebr. Lumière [4]) geben gewisse Tetrazoverbindungen, z. B. jene des Diamidocarbazols (aus Aethyloxybenzidin und Diamidophenol), mit Gelatine Mischungen, welche Schichten bilden, die bei

---

[1]) Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 431 (1900). — [2]) Photogr. Mittheilungen 37, 71. — [3]) D. R.-P. 111416 vom 13. April 1899; Photogr. Mittheilungen 27, 263. — [4]) Bull. Soc. Franç. 1900, p. 581.

der Belichtung in Wasser unlöslich werden, doch giebt dieser Procefs, welcher den Genannten patentirt wurde, weniger lichtempfindliche Schichten als der Pigmentprocefs mit Bichromaten.

Ueber die Lichtechtheit von Farblacken der Theerfarbstoffe und eine Methode zur Prüfung der Letzteren auf Lichtechtheit veröffentlichte E. Valenta [1]) eine gröfsere Arbeit. Die zu prüfenden Farblacke wurden mit Firnifs oder Gummiwasser angerieben, auf holzstofffreies Papier aufgetragen und die so erhaltenen, mit Farbe bedeckten Papierflächen dem Lichte zugleich mit einer Normalfarbe, auf welche die Resultate bezogen werden, ausgesetzt.

Die Bestimmung jener Farbmenge, welche von dem auf der bedruckten Fläche befindlichen, zur optischen Wirkung gelangenden Farbstoffquantum durch das Licht zerstört wurde, geschieht auf colorimetrischem Wege und Valenta bedient sich hierzu eines Stamer'schen Colorimeters.

Man bringt auf jene Hälfte der Porcellanplatte (Reflector), welche sich unter dem mit Luft gefüllten Beobachtungsrohre befindet, den bedruckten, vom Lichte nicht getroffenen Theil des Probestreifens und auf die andere Hälfte, welche unter dem Flüssigkeitsrohr des Apparates befindlich ist, ein Stück unbedruckten Papieres.

Nun bereitet man sich eine Farbstofflösung, deren Farbe jener des mit Farbstoff bedruckten Probestreifens entspricht, was bei der grofsen Anzahl von Theerfarbstoffen, die uns heute zur Verfügung stehen, keine Schwierigkeiten bereitet (man kann auch zwei bis drei Farbstofflösungen mischen, bis der gewünschte Effect erzielt wird) und füllt diese Lösung, welche so stark verdünnt sein soll, dafs erst bei einer ca. 50 bis 80 mm hohen Schichte Farbengleichheit erreicht wird, in den für die Farbstofflösung bestimmten Cylinder, worauf man die Höhe der Flüssigkeitsschichte durch Heben der Röhre mittelst der Schraube am Instrumente so lange verändert, bis beide Hälften des Bildfeldes im Oculare gleich stark gefärbt erscheinen.

Nun liest man ab, bringt an Stelle des bedruckten unveränderten Streifens jenen, der dem Lichte ausgesetzt war, stellt abermals auf Farbengleichheit beider Gesichtsfeldhälften des Oculares ein und liest abermals ab.

Man erhält auf diese Weise zwei Zahlen; wir wollen sie mit A und B bezeichnen. Da die Menge des in einer Farbstofflösung enthaltenen färbenden Principes der Höhe der Flüssigkeitsschichte proportional ist, entspricht die Höhe jener Flüssigkeitsschichte, welche nöthig war, bei Benutzung des vom Lichte nicht veränderten

---

[1]) Oesterr. Chemikerzeitg 1900, S. 266.

Streifens, die Gleichfärbung beider Gesichtsfeldhälften des Oculares herbeizuführen, 100 Proc. Farbstoff.

Die Menge des vom Lichte zersetzten Farbstoffes ergiebt sich daher aus der Proportion:

$$A:(A-B) = 100:x$$

$$x = \frac{(A-B).100}{A}$$

in Procenten des ursprünglich auf der in Betracht kommenden Fläche vorhandenen Farbstoffes.

Verfasser untersuchte nach diesem Verfahren eine grofse Anzahl von Farblacken aus Theerfarbstoffen, deren Lichtechtheit, Verhalten beim Ausbleichen etc. in einer Anzahl Tabellen zusammengestellt wurde [1]). Gute lichtechte Farblacke ergaben von blauen Farbstoffen: Anthracenblau SWX (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld), Methylenblau G (Oehler), Gallein-Brillantalizarinblau G (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld), Wasserblau FB (Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.), Echtblau (Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Lugwigshafen a. Rh.), ferner verschiedene Alkaliblau; von gelben Farbstoffen: Naphtolgelb, Diaminechtgelb A (Cassella), Mikadogoldgelb 8 G (Mühlheim), Curcumeïn (Actienges. f. Anilinfabr. in Berlin), Walkgelb u. a.; von grünen Farbstoffen: Naphtolgrün B (Cassella), Cöruleïn, Pulver (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld) u. a.; von rothen Farbstoffen: Alizarinroth blaustichig 25 proc. (Bad. Anilin- u. Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.) (Normalfarbstoff), Alizarinroth gelbstichig, Paranitranilinroth, Excelsior Lackponceau JN (Cassella) u. a. Die Farbstoffe der Fluoresceïngruppe lieferten Farblacke von sehr geringer Lichtechtheit. Die Wasserfarben dieser Gruppen sind noch haltbarer als die Firnifsfarben.

Ueber die chemischen Wirkungen der Becquerelstrahlen schrieben P. Curie und Frau Curie [2]). Die von den radiumhaltigen Baryumsalzen ausgesandten Becquerelstrahlen machen die Luft ozonhaltig; dabei wirken oft schwach leuchtende Präparate stärker als stark leuchtende. Glasflaschen, in denen solche Substanzen sich befinden, werden zersetzt, zunächst färben sie sich violett, dann schwarz. Blei darf das Glas nicht enthalten.

Das Baryumplatincyanür wird wie durch Röntgenstrahlen so auch durch die Becquerelstrahlen braun gefärbt.

---

[1]) Oesterr. Chem.-Ztg. 1901, S. 105—109. — [2]) Poggendorf, Beiblätter zu den Ann. d. Phys. 1900, S. 136.

Schon Giesel fand, daſs ein radiumhaltiges Baryumplatincyanür unter dem Einfluſs seiner eigenen Strahlen sich bräunt. Trockenes Chlorbaryumradium ist zunächst weiſs, im Verlaufe der Zeit wird es radioactiv und zugleich braun. Dasselbe ist bei frisch ausgeschiedenen Krystallen der Fall. Da die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon einen Energieverbrauch bedingt, so muſs mit der Strahlung der Becquerelstrahlen eine continuirliche Energieerzeugung verbunden sein.

Ueber die chemische Wirkung der X-Strahlen schrieb P. Villard[1]).

Wie durch die Radiumstrahlen, so wird auch durch die X-Strahlen das Glas verändert. Der Verfasser bedeckte die Stelle einer Röntgenröhre gegenüber der Antikathode zum Theil mit einem dünnen Aluminiumblech. Da, wo die Kathodenstrahlen und X-Strahlen auftreffen, wird das Glas geschwärzt, da, wo nur die X-Strahlen hinkommen, wird das Glas violett. Man kann bei Zwischenschalten eines Platinkreuzes eine Radiographie desselben erhalten. Die violette Farbe rührt wahrscheinlich von einer Oxydation des stets vorhandenen Mangans her.

Röntgenstrahlen wirken auf das elektrische Leitungsvermögen von Selen, ähnlich wie Lichtstrahlen, erhöhend ein [Perreau[2])].

Giesel[3]) beobachtete, daſs Radiumstrahlen Entzündungen der Haut hervorzurufen vermögen, ferner, daſs solche Strahlen in lebenden Pflanzen das Chlorophyll zu verändern vermögen.

Sensitometrie.

Auf dem Gebiete der Sensitometrie liegen Arbeiten von J. M. Eder vor. Derselbe begründet in ausführlicher Weise das System der Sensitometrie photographischer Platten mittelst des Scheiner-Sensitometers unter Zuhülfenahme von Schwärzungsmessungen[4]) und beschreibt in einer zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand[5]) eine Verbesserung des Diopters bei Scheiner's Benzinlampe. Diese Lampe brennt, wie der Genannte nachwies, sechs bis acht Stunden völlig constant. Die chemische Helligkeit einer Scheiner-Lampe fand Eder = 0,076 Hefner-Einheiten, während die optische = 0,089 solcher Einheiten gleichkommt.

---

[1]) Beibl. zu Poggendorf's Ann. d. Phys. 1900, S. 135. — [2]) Wiedemann's Ann. 1900, S. 135. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3569. — [4]) Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien, Abth. II, Nov. 1899. — [5]) Ibid. Dec. 1900.

Die Lichtmenge, welche nothwendig ist, um einen merklichen Effect auf der photographischen Platte hervorzurufen, nennt man den „Schwellenwerth der Platte“. Derselbe hängt u. A. auch vom Entwickler ab; deshalb benutzt man Eisenoxalatentwickler als Normalentwickler.

Wenn verschiedene Lichtquellen starke Farbenverschiedenheit aufweisen, d. h. bedeutende spectrale Verschiedenheit besitzen, so wird die relative photometrische Intensitätsbestimmung merklich beeinflufst. Miethe[1]) fand, dafs die photochemische Wirkung einer gewissen Menge Lichtes von der Wellenlänge λ und einer Menge Lichtes von der Wellenlänge λ' für verschiedene Vielfache dieser Lichtmenge sich nicht gleichen und dafs demzufolge rothe Sterne je nach der Expositionszeit, welche man bei den photographischen Vergleichsaufnahmen einhält, im Verhältnifs zu den blauen und weifsen Sternen einen stets wechselnden aktinometrischen Werth besitzen. Dabei wird jedoch vorausgesetzt, dafs die ersteren so überwiegend viel rothes Licht ausstrahlen, dafs wirklich dieses und nicht das noch beigemengte blaue Licht die photographische Arbeit verrichtet. Hiermit stimmen auch Eder's Versuche[2]) über den Verlauf der charakteristischen Curve einer photographischen Platte im Gitterspectrum überein.

Auch das menschliche Auge empfindet (nach viel früheren Beobachtungen) zwei gleiche Lichtintensitäten verschiedener spectraler Zusammensetzung nicht mehr als gleich hell, wenn man sie in gleichem Verhältnifs vergröfsert oder verkleinert (sog. „Purkinjé'-Phänomen“).

Precht gab an, dafs das photographische Analogon des „Purkinjé-Phänomens“ die genaue photometrische Reduction der Benzinlampe auf die Hefner'sche Amyllampe unmöglich macht. Eder wies jedoch nach[3]), dafs die Benzinlampe sich mit grofser Genauigkeit als secundärer Standard zur Sensitometrie von Bromsilberplatten verwenden läfst. Die Reduction der Helligkeit der Benzinlampe auf die Hefner'sche Einheit ist mit grofser Genauigkeit in der Weise möglich, dafs man jenen Lichtabstand beider Lichtquellen bestimmt, in welchem sie (bei gleicher Belichtungsdauer) den gleichen photographischen Effect geben. Sollen die sensitometrischen Angaben über Empfindlichkeit, Schwellenwerth u. s. w. photographischer Bromsilbergelatineplatten direct mit Benutzung des Hefner-Lichtes (Hefner's Amylacetatlampe) vorgenommen werden ohne Anwendung der Scheiner'schen Benzinlampe als Vergleichslicht (secundären Standard), so kann man normale Scheiner-Grade da-

---

[1]) Actinometrie astronomisch-photogr. Fixsternaufnahmen. Rostock 1890, S. 53 u. 55. — [2]) Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. 1899; Photogr. Corr. 1900. — [3]) Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien, Abth. IIa, 109, 1103, 1900.

durch erhalten, dafs man das frei brennende Hefner-Licht in einer Distanz von 3,637 m (d. i. Abstand der Dochtaxe der Hefner-Lampe von der sensiblen Plattenschicht im Scheiner-Sensitometer, grofses Modell) aufstellt.

Schwarzschild[1]) in München stellte Vergleiche von Eder's Laboratoriumsbefunden mit seinen astrophotographischen Beobachtungen an und fand vollkommen übereinstimmende Resultate.

Ueber die Veränderungen der Gradation eines photographischen Negativs durch verschiedene Diapositivprocesse stellte Eder sensitometrische Versuche und Messungen an[2]). Ein normales Negativ (Sensitometerstreifen) wurde 1. auf gewöhnliche Bromsilbergelatine, 2. auf hart copirende Chlorbromsilbergelatineplatten mit Hervorrufung, 3. auf Pigmentpapier copirt und dabei beachtet, dafs die Farbe der Diapositive sich thunlichst dem neutralen Schwarz näherte, damit die Messung der Schwärzung genauer ausfalle. Das Pigmentdiapositiv war weicher geworden und zeigte die Tendenz, auch bei langer Belichtung keine intensive Deckung zu geben.

Copirt man aber das Originalnegativ auf Chlorbromplatten, so steigern sich bekanntlich die Contraste, und copirt man danach ein Duplicat, so wird dasselbe viel contrastreicher („härter"), als das Originalnegativ war.

Copirungen von Bromsilbergelatine auf Bromsilberplatten gestatten wohl die Reproduction in derselben Gradation, aber in der Praxis nimmt in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die Härte der Duplicatnegative zu, namentlich die Lichter werden hart. Bei Chlorbromplatten ist dies aber viel auffallender. Stellt man Duplicatnegative mittelst des Pigmentdiapositivs durch nochmaliges Copiren auf Pigment her, so erzielt man schöne, aber viel weichere Negative; man kann die Weichheit bis zur Flauheit steigern, wenn man den Pigmentprocefs entsprechend handhabt. Wird das Pigmentdiapositiv auf Bromsilbergelatine (oder nasses Collodion) copirt, so resultirt ein Duplicatnegativ, welches sich an Gradation sehr dem Originale nähert; man kann auf diesem Wege mittelst des Pigmentverfahrens die gesteigerte „Härte" der Chlorbromplatte wieder aufheben. In der photographischen Praxis wird man deshalb sehr gut thun, bei Herstellung von Duplicatnegativen, Vergröfserungen u. s. w. ein Pigmentdiapositiv einzuschalten, ein Vorgang, welcher vielen erfahrenen Praktikern geläufig ist und nunmehr seine sensitometrische Begründung findet.

Die Nomenclatur für die charakteristischen Gröfsen

---

[1]) Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien, Abth. IIa, **109**, 1900. Ueber die photographische Vergleichung der Helligkeit verschiedenfarbiger Sterne. — [2]) Photogr. Corresp. 1900.

des Negativs (Dichte etc.) wurden in den letzten Jahren vielfach erörtert.

Luther[1]) schlägt folgende Bezeichnungsweise vor:

1. Der Bruchtheil des auffallenden Lichtes, welcher von einer planparallelen Schicht durchgelassen wird, also der Bruch $\frac{\text{durchgelassenes Licht}}{\text{auffallendes Licht}}$, soll mit dem Namen Transparenz (Durchsichtigkeit) bezeichnet werden.

2. Das Reciproke der Transparenz, also $\frac{\text{auffallendes Licht}}{\text{durchgelassenes Licht}}$, soll mit Opacität (Undurchsichtigkeit) bezeichnet werden.

3. Der dekadische Logarithmus der Opacität soll mit Extinction bezeichnet werden (= Dichtigkeit nach Hurter u. Driffield, = Schwärzung im Sinne von Schwarzschild und Eder).

Die wissenschaftliche Bedeutung der Extinction liegt darin, dafs ihr numerischer Werth proportional der Menge des lichtschwächenden Stoffes ist, welche vom Strahlenbündel von bestimmtem Querschnitt durchsetzt werden mufs. Unter gewissen Einschränkungen gilt dieser Satz für homogene absorbirende Stoffe, wie es scheint, unbegrenzt genau, für „Emulsionen" innerhalb weiter Grenzen mit ziemlicher Annäherung.

Entstehung des photographischen Bildes.

K. Schaum vergleicht die verschiedenen Theorien des photographischen Processes. Er findet, dafs weder die Structur-, noch die Subhaloid-, noch die Silberkeimtheorie allein das Verhalten des latenten Lichtbildes völlig erklären können[2]).

Abegg macht darauf aufmerksam, dafs man wohl annehmen kann, dafs das latente Lichtbild nicht stets dieselbe Natur habe[3]).

K. Schaum[4]) stellte im Verein mit V. Bellach eine Reihe von mikrophotographischen Versuchen über die Aenderung der Bromsilbergelatineemulsion während des Reifens, sowie über die Structur des fertigen Negativs an.

Sie fanden:

1. dafs bei normaler Hervorrufung vornehmlich nur belichtete Bromsilberkörner bis zur mikroskopischen Sichtbarkeit entwickelt werden können;
2. dass die Gröfse des Silberkornes im fertigen Negativ abhängig ist a) von dem photographischen Effect, welcher auf das entsprechende Bromsilberkorn gewirkt hat; b) von dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 252, 1900. — [2]) Archiv f. wissensch. Photogr. 1900, S. 9. — [3]) Ibid. 1900, S. 20. — [4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1901, S. 280.

Reifungsgrade des entsprechenden Bromsilberkornes; c) von der Entwickelung resp. der Natur des Entwicklers;
3. dafs der Schwärzungsgrad von der Gröfse und Zahl der Silberkörner in der Volumeneinheit des Negativs abhängig ist. Unter Volumeneinheit des Negativs ist ein Prisma zu verstehen, dessen Basis einer bestimmten Flächeneinheit und dessen Höhe gleich der Dicke des Negativs ist.

Ueber eine wahrscheinliche Ursache der photochemischen Induction bei Bromsilbergelatineplatten schrieb Abegg[1]).

Ueber die Natur des latenten Lichtbildes wurden zahlreiche Untersuchungen angestellt. Luther hat die Entstehung von Subhaloid (Ag_2Cl etc.) beim Belichten von Chlorsilber und Bromsilber experimentell höchst wahrscheinlich gemacht[2]). Precht meint, dafs die Verbindung $Ag_2O . AgCl$ ebenso gut im latenten Lichtbilde angenommen werden könnte[3]). Dagegen führte Abegg auf der „Aachener Naturforscher-Versammlung 1900“ aus, dafs die letztere Annahme Precht's sowohl aus chemischen als physikalisch-chemischen Gründen gar keine Wahrscheinlichkeit habe. Englisch meint, dafs die ersten Umsetzungen im latenten Lichtbilde physikalischer Natur seien, sie spielen die Hauptrolle; daneben könne Subhaloid oder Silber gebildet werden, und je länger man belichte, desto mehr tritt die Reduction zu Subhaloid hervor.

Schultze sucht die Subhaloid- mit der Silberkeimtheorie zu versöhnen und nimmt an, dafs das latente Bild nach der Formel:

$$6\,AgCl = \begin{cases} 2\,AgCl{-}Ag_2 \\ 2\,AgCl{-}Cl_2 \end{cases}$$

entstehe[4]).

Lichthöfe. Duplicatnegative. Abschwächer.

Mittelst Corallin oder ähnlicher Farbpräparate gefärbter Lack, ebenso Schellacklösungen mit Drachenblut gefärbt dienen als Mittel zur Vermeidung von Lichthöfen, wenn man die betreffenden Bromsilbergelatinetrockenplatten damit auf der Rückseite bestreicht. Ein solches Mittel kommt unter dem Namen „Antisol“ in den Handel, ebenso kann mit starker Gummilösung angeriebener rother Ocker zum gleichen Zwecke verwendet werden[5]).

Verkehrte Duplicatnegative mittelst Persulfat stellt Intosh[6]) dadurch her, dafs er das Originalnegativ auf „Ilford special Lantern Plates“ copirt, wie üblich hervorruft und das so

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1901, S. 9. — [2]) Siehe ibid. 1900, S. 534. — [3]) Arch. f. wissensch. Photogr. 1900, S. 150. — [4]) Ibid. 1900, S. 236. — [5]) Roux, Ann. Photogr. 1900, S. 389. — [6]) Bull. soc. franç. 1900, S. 199.

erhaltene kräftige Diapositiv nicht fixirt, sondern mit 5 proc. Ammoniumpersulfatlösung behandelt. Das metallische Silber des Bildes wird vom Persulfat gelöst und man kann durch Entwickelung des übrigbleibenden Silberhaloidbildes und Fixiren ein Duplicatnegativ herstellen, welches natürlich verkehrt ist.

Der Vorgang des Abschwächens von Silberbildern bei Anwendung von Persulfatlösungen[1]) ist nach D. Nyblin[2]) folgender: Die Persulfatlösung dringt in die Gelatine, wo diese am meisten durch Silberpartikel gelockert ist, ein und löst diese zu Silbersulfat auf, das zum Theil in Lösung geht. Das Ammoniumpersulfat wird zu Sulfat reducirt und Sauerstoff wird frei. Gleichzeitig bildet sich Schwefelsäure, welche die Gelatine angreift und auflöst und zwar in erster Linie die die Silbermolekeln einschliefsende. Bei weiterem Verlauf des Processes steigert sich die Wirkung auf Gelatine, die Persulfatlösung gelangt zu den geschützter liegenden Silbertheilchen und schliefslich wird das ganze Bild zerstört. Das entstandene Relief beweist aber die lösende Wirkung des Persulfats auf die Gelatine.

A. Blanc[3]) empfiehlt zwecks Abschwächen von Negativen, die Silberbilder erst mit einem Bade aus Quecksilberchlorid, Rhodankalium und Wasser, welches etwas Chlorgold enthält, zu behandeln und die so vergoldeten Bilder mit Fixirnatron und rothem Blutlaugensalz abzuschwächen. Dadurch bleiben die zarten Halbschatten erhalten.

Lichtfilter.

Als Dunkelzimmerlaternscheiben, ferner für die Zwecke der orthochromatischen Photographie sowie für Aufnahmen farbiger Objecte behufs Anfertigung von Dreifarbendrucken werden Lichtfilter verschiedener Art verwendet. Solche Filter sind entweder Trockenfilter, d. h. farbige Glasplatten oder Glasplatten, welche mit farbigen resp. gefärbten Schichten bedeckt sind, oder Flüssigkeitsfilter (planparallele Glaswannen, welche gefärbte Flüssigkeiten enthalten).

Als Dunkelkammerlampenscheiben werden gewöhnlich Glasscheiben aus Kupferrubinglas verwendet. In neuester Zeit werden aber Laternen für Dunkelkammerbeleuchtung in den Handel gebracht, welche die Verwendung von Flüssigkeitsfiltern gestatten. — Derartige Apparate wurden von Eggenweiler in Raab[4]), von David Allan (London)[5]), von Watson u. A.[6]) construirt. Sie

---

[1]) S. dieses Jahrb. 1898, S. 507; 1900, S. 470. — [2]) Photogr. Monatsschr. f. Medicin 1900, S. 213. — [3]) Bull. soc. franç. 1901, S. 132. — [4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1901, S. 560. — [5]) Ibid. S. 560. — [6]) Ibid. S. 560.

besitzen statt der Scheiben Cuvetten mit verschiedenen Lösungen gefüllt. Nach Farmer[1]) eignet sich eine 6 proc. Kaliumbichromatlösung als Flüssigkeitslichtfilter für Dunkelkammerlaternen. [Besser geeignet erwies sich nach den Versuchen der Referenten eine Lösung von Tolanroth G[2]) in Wasser, da Bichromatlösungen für hochempfindliche Trockenplatten nicht genügen, wie auch andere Versuche bestätigt haben[3]).]

Für die Beleuchtung von Fabriksräumen in Trockenplattenfabriken, in denen sowohl gewöhnliche als auch roth- und grünempfindliche Trockenplatten hergestellt werden, müssen Lichtfilter verwendet werden, welche nur jene Strahlen durchlassen, für die keine der genannten Plattensorten empfindlich ist. Es ist dies die Spectralregion bei der Fraunhofer'schen Linie E. Die Gebrüder Lumière in Lyon beleuchten deshalb die betreffenden Fabrikslokale mit grünem Licht, welches durch ein combinirtes System von sattgrünem und gelbem Glas filtrirt wurde.

Andresen empfahl das Auramin zur Herstellung von gelben Lichtfiltern; dieser Farbstoff schneidet Violett und Blau gut ab.

Henry u. J. Courties empfehlen eine Lösung von Auramin und Aurantia zur Herstellung von Flüssigkeitsfiltern für Dunkelkammerlaternen[4]).

Grebe veröffentlichte eine eingehende Abhandlung über Lichtfilter[5]). Er theilt die zu photographischen Zwecken verwendeten Lichtfilter ein in 1. Compensationsfilter, welche (wie z. B. die Gelbscheiben bei orthochromatischen Aufnahmen) bestimmt sind, die allzu grofse Empfindlichkeit der Platten für einzelne Farben zu dämpfen; 2. Contrastfilter, welche eine bestimmte Farbe hervorheben sollen; 3. Selectionsfilter, welche bestimmt sind, einzelne Farben auszulösen.

Ueber die Herstellung der Lichtfilter für die Zwecke der Farbenauslese schreibt J. M. Eder[6]).

Spectrumphotographie.

Ueber die Photographie der ultrarothen Strahlen des Spectrums mittelst Cyaninplatten stellte G. Meyer in Freiburg i. B. Versuche an.

Das Gitterspectrum ist geeigneter als das prismatische Spectrum, weil Glasmassen das eindringende rothe Licht diffus machen. Stehen nur Prismenspectrographen zur Verfügung, so benutzt man die

---

[1]) Photogr. Journ. 1900, S. 194. — [2]) Von Kalle in Biebrich a. Rh. bezogen. — [3]) Photogr. Rundsch. 1900, S. 202. — [4]) La Photographie 1900, S. 12. — [5]) Photogr. Corresp. 1900, S. 612. — [6]) Jahrb. f. Photogr. 1901, S. 209.

solarisirende Wirkung der ultrarothen Strahlen, indem man Rubingläser als Lichtfilter einschaltet. Die Burbank'sche Methode der Fällung des Cyanins mittelst Chloralhydrat und Ammoniak entsprach dem Zwecke sehr gut; jedoch ist der von Burbank empfohlene Zusatz von Chininsulfat überflüssig. Das Wichtige an diesem Processe ist die Abscheidung der Cyaninbase; auch durch Fällen mittelst Kalilauge und Lösen in Methylalkohol kann der Sensibilisator gewonnen werden [1]).

H. Lehmann photographirte die infrarothen Spectren (bis $\lambda = 920$) der Alkalien mit Platten, die durch Alizarinblau (Eberhard, Photogr. Corresp. 1895) sensibilisirt waren. Er combinirte 2 ccm Alizarinblaubisulfit (1 : 500), 1,5 ccm Nigrosin (1 : 500), 1 ccm Ammoniak, 100 ccm Wasser und fünf Tropfen Silbernitrat (1 : 40). Die Platten sind höchstens vier Tage lang haltbar. Entwickler: Eisenoxalat mit Bromkalium. — Dunkelkammerbeleuchtung: Grün (Arch. f. wissensch. Photogr. 1900, S. 217).

Sensibilisirung.

E. Valenta [2]) veröffentlicht Untersuchungen über das Sensibilisirungsvermögen verschiedener Theerfarbstoffe für Gelatine- und Collodionbromsilberemulsionsplatten.

Alizarinblau B Pulver, kräftiges, scharf abgegrenztes Band von B bis $C^1/_4D$, Maximum bei C. Alizarinblauschwarz 3B, Pulver, kräftig; Bänder bei E, $B^1/_2C$ und zwischen C und D. Benzoechtblau BN patentirt, ferner Benzoechtroth L, patentirt, Benzoechtscharlach GS und Rhodulinheliotrop gaben kein Resultalt. Benzobraun RC, Band von B bis über D reichend; bei Collodionplatten undeutliches Band von D bis E. Benzobraun D3G extra; bei Collodionemulsion Band von C bis D. Benzochrombraun 5G, verwaschenes Band bei $D^1/_8E$. Benzoolive, zwei Bänder bei a und $C^1/_2D$. Benzodunkelgrün B, Band von B bis e. Benzogrün G bei Collodionemulsionen Band mit dem Maximum $B^1/_2C$.

Ein Farbstoff von vorzüglicher Wirkung, insbesondere bei Collodionemulsionen, ist das Thiazolgelb. Es giebt, in alkoholischer concentrirter Lösung zur Emulsion gesetzt, nach dem Silbern der Platten Schichten von hoher Gelb- und Grünempfindlichkeit, welche bei längerer Exposition ein breites kräftiges Band von $C^3/_4D$ bis über F liefern. Auch für Trockenplatten eignet sich dieser Farbstoff gut, wenn die wässerige Lösung desselben ohne Ammoniak als Badeflüssigkeit angewendet wird. Man erhält mit solchen Badeplatten bei längerer Belichtung ein vollkommen ge-

[1]) Physik. Zeitschr. 2, 67 (1900). — [2]) Photogr. Corresp. 1896.

schlossenes Band, welches, hinter D beginnend, bis über h hinausreicht, was für manche Zwecke sehr erwünscht ist.

Aehnlich Thiazolgelb wirkt bei Trockenplatten das in dieselbe Gruppe gehörige Nitropheningelb[1]). Dasselbe giebt ein völlig geschlossenes Band, welches vor D beginnt und vor h endigt.

Diazoechtschwarz 3B, kräftig, Band von B bis D. Diazoechtschwarz BHX, undeutliches Maximum bei $C^1/_2D$. Plutoschwarz CR, schwaches Band von B bis $C^4/_5D$. Diamantschwarz FB patentirt, kräftiger Sensibilisator für Trockenplatten; Band von a bis $C^3/_4D$ mit dem Maximum $B^1/_2C$. Die zuletzt genannten Farbstoffe wurden von Bayer in Elberfeld bezogen.

Weiter wurden untersucht: Naphtylblau (Kalle), Band von B bis D mit dem Maximum $C^1/_2D$.

Kohlschwarz II (Meister, Lucius u. Brüning), schmales Band unmittelbar an D anschliefsend. Naphtylaminschwarz 4B (Cassella), schwaches Band von a bis $C^1/_4D$ und ein zweites ebensolches von $D^1/_4E$ bis $D^3/_4E$. Diamintiefschwarz SS (Cassella), kräftiges Band von a bis $C^3/_4D$ reichend, bei längerer Belichtung zweites, von $C^1/_4$ bis $C^3/_4D$ reichend. Die Marke A desselben Farbstoffes giebt bei kurzer Belichtung ein kräftiges Band von a bis $C^3/_4D$, bei längerer ein zweites von $D^1/_3E$ bis $D^2/_3E$, Maximum $D^1/_2E$, während die Marke SOO nur das erstere Band von a bis $C^3/_4D$ giebt. Nerol (Act.-Ges. A. F.), schmales Band bei $B^1/_2C$.

Lüppo-Cramer macht in der Photogr. Corresp. aufmerksam: „Während bei dem hochempfindlichen Bromsilber auch bei bestmöglicher Sensibilisirung die Blauwirkung immer noch so viel stärker ist, dafs eine farbentonrichtige Aufnahme ohne Gelbfilter nicht zu ermöglichen ist, stellt sich bei der kornlosen Emulsion sehr leicht ein solches Ueberwiegen von Strahlen geringer Brechbarkeit (roth, gelb) ein, dafs man oft versucht sein könnte, ein Blau- oder Grünfilter bei der Aufnahme einzuschalten."

Zur Herstellung sogenannter „panchromatischer Platten", d. i. Platten, welche für alle Spectralfarben empfindlich sind, empfiehlt Miethe[2]) eine Combination des Vogel'schen Azalins (Chinolinroth + Chinolinblau) mit dem von Valenta empfohlenen Glycinroth. Auch Diazoschwarz combinirt mit Erythrosin giebt ein fast lückenloses Band.

Photographische Platten.

Blanc bespricht den Einflufs der Gelatine im Bromsilbergelatineemulsionsverfahren in „Bull. Soc. franç. Photogr."[3]). Er fand,

[1]) Von der Clayton Company Manchester. — [2]) Atelier d. Photogr. 1901, S. 9 u. 10. — [3]) Photogr. Chronik 1900, S. 459.

dafs ein geringer Alaungehalt günstig wirke, indem er die Contraste vermehrt, dabei wird aber gleichzeitig die Empfindlichkeit der Platten verzögert. Borax und Natriumcarbonat wirken umgekehrt, Waschen der Emulsionsgelatine und Umschmelzen vor dem Gebrauche bewirkt höhere Empfindlichkeit der Emulsion. Kaliumbichromat in Bromsilbergelatineemulsionen drückt die Empfindlichkeit herab, bis eine gewisse Grenze erreicht ist. Die Empfindlichkeit solcher Platten kann durch weiteres Kochen der Emulsion nicht mehr gehoben werden.

Emulsionen von Bromsilber in colloidaler Kieselsäure sind nach Lobry de Bruyn [1]) weit empfindlicher als die viel undurchsichtigeren analogen Gelatineemulsionen.

Selbstentwickelnde Bromsilbergelatinetrockenplatten werden entweder dadurch erhalten, dafs man der Emulsion die betreffende Entwicklersubstanz mit viel Natriumbisulfit zusetzt oder den Entwickler auf der Plattenrückseite aufträgt. Die ersteren Platten lassen sich in alkalisch gemachtem Wasser entwickeln [Petzold [2])], die letzteren werden behufs Hervorrufung in reines Wasser gelegt [E. Klic [3])].

Nach Howard Farmer [4]) steigert sich die Empfindlichkeit von Trockenplatten und besonders die Fähigkeit, Details scharf und brillant wiederzugeben, wenn man die Platten vor dem Exponiren einige Minuten auf 93° C. erwärmt.

Entwickelung.

Ueber den Zusammenhang von Reductions- und Entwickelungsvermögen von Entwicklern stellt Bogisch Studien an [5]). Er führt aus, dafs eine Substanz, wie z. B. Hydrochinon, ein relativ hohes Reductionsvermögen besitzen könne und dennoch beim praktischen Hervorrufen von Trockenplatten ein geringeres Deckvermögen der Negativen ergiebt als z. B. Chlorhydrochinon. Nach Bogisch hängt der Entwickelungswerth von der Potentialdifferenz zwischen dem Entwickler (z. B. Hydrochinon) und seinem Chinon ab.

Backer [6]) bespricht den Einflufs der Temperatur auf die Entwickelung von Bromsilbergelatinepapier mit Amidol und stellt den Verlauf der Schwärzung graphisch dar.

Studien zur Chemie der organischen Entwicklersubstanzen veröffentlichte Andresen. Nach demselben hängt die

---

[1]) The Photogr. Journ. 1901, S. 176. — [2]) Engl. Pat. vom 8. Mai 1896; La Photographie 1900, S. 60. — [3]) Musterschutz, Classe 57, Nr. 140671, Deutschland. — [4]) Photogr. 1900, S. 183. — [5]) Photogr. Corresp. 1900, S. 89. — [6]) Photogr. News 1900, S. 475.

Rapidität eines Entwicklers allerdings mit der Potentialdifferenz zusammen, jedoch nicht in allen Fällen, z. B. nicht beim Chlorhydrochinon. Andresen untersuchte die Reactionsproducte von Bromsilber auf sulfithaltige, carbonat-alkalische Entwickler und schied das aus Chlorhydrochinon entstandene organische Oxydationsproduct ab[1]). Er findet ferner, dafs seine Methode zur Bestimmung der reducirenden Kraft der Entwickler[2]) mit der Praxis genügend übereinstimmt.

Hydrochinonmonosulfosäure giebt mit Alkalisulfit und -carbonat ähnlich wirkende Entwickler wie Hydrochinon, während die Disulfosäure schlechte Entwickler liefert [Andresen[3])].

Krystallisirte Pyrogallussäure wird (seit 1900) unter dem Namen „Piral" von der Firma Hauff u. Co. in den Handel gebracht. Es ist viel weniger voluminös als die leichte, flockige, sublimirte Pyrogallussäure, verstäubt nicht so sehr und ist bequemer abzuwägen und wird deshalb vielfach verwendet. — Auch die chemische Fabrik von Merk in Darmstadt stellt solche krystallisirte Pyrogallussäure her. In England führt das Präparat den Namen „Pyraxe"[4]).

Copirpapiere.

In der Herstellung von Auscopirpapieren sind wesentliche Neuerungen zu verzeichnen.

Matthew Wilson[5]) beschreibt ein Silbercopirpapier, welches ohne Goldtonung hübsche Farbennüancen giebt. Er verwendet Silbertartrat als lichtempfindliche Schichte. (Man tränkt das Papier zuerst mit einer Ammoniumtartratlösung und sensibilisirt nach dem Trocknen auf einem Silbernitratbade.)

Namias[6]) empfiehlt die Verwendung von Silberoxalat neben Chlorsilber zur Herstellung von Gelatineemulsionscopirpapieren. Der Zusatz von Silberoxalat wirkt sehr energisch sensibilisirend auf das Chlorsilber ein, indem das Chlor, welches bei der Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte frei wird, nach der Gleichung:

$$Cl_2 + Ag_2C_2O_4 = 2\,AgCl + 2\,CO_2$$

das Silberoxalat in Chlorsilber umsetzt. Er giebt Vorschriften zur Bereitung solcher Emulsionen.

Die Gebr. Lumière bringen ein Bromsilbergelatinepapier in den Handel, welches eine eigenartig matte Oberfläche aufweist. Das Mattiren soll durch Zusatz von Kieselguhr zur Emulsion erfolgen[7]).

---

[1]) Photogr. Corresp. 1900, S. 85. — [2]) Ibid. 1898, S. 447. — [3]) Ibid. 1900, S. 108. — [4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1901, S. 650. — [5]) Brit. Journ. Photogr. 1900, S. 345. — [6]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1901, S. 176. — [7]) Ibid. 1901, S. 640.

E. Valenta[1]) führte das Silberphosphat als lichtempfindliches Agens in den Emulsionsauscopirprocefs ein. Zur Herstellung einer derartigen Silberphosphatemulsion wird zu Collodion Phosphorsäurelösung gesetzt, worauf man noch Citronensäure in absolutem Alkohol gelöst zugiebt. Dann wird Silbernitrat in Alkohol bei gelbem Lichte in kleinen Portionen zu diesem Collodion gesetzt. Dabei setzt sich die Phosphorsäure mit dem Silbernitrat um, und das entstehende Silberphosphat vertheilt sich analog dem Chlorsilber in Chlorsilbercollodionemulsionen in dem Collodion und bildet eine gelbe Emulsion, welche aufserdem noch citronensaures Silber enthält.

Das Giefsen der Papiere mit dieser Emulsion geht ebenso leicht und gleichmäfsig vor sich wie bei jeder guten Chlorsilbercollodionemulsion, und man erhält Copirpapiere, welche je nach dem verwendeten Barytpapiere eine glänzende, glatte oder matte Oberfläche aufweisen.

Diese Papiere sind gegenüber den besten Celloidinpapiersorten des Handels von einer überraschenden Empfindlichkeit.

Das Silberphosphatcollodionpapier erfordert gut gedeckte, contrastreiche Negative und mufs kräftig copirt werden. Die Copien haben eine dunkel braunschwarze Farbe und lassen sich nach dem Auswässern mit weichem Wasser in den gebräuchlichen Tonbädern leicht tonen.

Die getonten Copien sehen den gewöhnlichen Celloidinpapiercopien vollkommen ähnlich, und man kann mit diesen Papieren ebenso gut sepiabraune wie den Albumindrucken ähnliche bis blauschwarze Töne erzielen.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1900, S. 317.

SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

AUTORENREGISTER.

C.

D.

E.

F.

I.

J.

K.

L.

Q.

R.

S.

Y.

Z.

Berichtigungen.

S. 124, 2. Z. des Textes von unten lies Fluoresceïns statt Fluorens.

S. 327, 3. Z. des Textes von unten lies Boehringer statt Bochringer.

S. 387, 18. Z. des Textes von oben lies Chaulmoograsoel statt Chaulmoograoel.

S. 403, 3. Z. des Textes von unten lies flüssiges statt flüchtiges.

Ankündigungen empfehlenswerther Firmen

im

Jahrbuch der Chemie

herausgegeben von

Prof. Dr. Richard Meyer

10. Jahrgang

1900

Alphabetisches Verzeichniss der Inserenten.

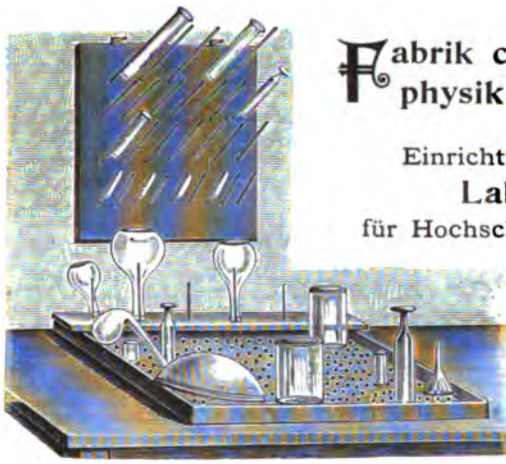
Bezug nur durch die Handlungen.

Leppin & Masche

BERLIN SO.,

Engel-Ufer 17.





Fabrik chemischer und physikalischer Apparate.

Einrichtung vollständiger

Laboratorien

für Hochschulen und Fabriken.

Preisverzeichnisse

gratis

und

franco.

Gährungsphysiologisches Laboratorium

Alfred Jörgensen

KOPENHAGEN V., Frydendalsvej 30.

Gegründet 1881.

Analytische Abtheilung: Consultationen. — Analysen. — Darstellung von Reinculturen (Hefe, Bakterien, Schimmelpilze).

Abtheilung für Praktikanten: Analyse der Hefe. — Reinzucht der Hefe. — Schimmelpilze. — Gährungs-Bakterien. — Reinzucht-Apparate. — Anwendung der Analyse und der Reincultur in der Praxis. — Zymotechnische Wasser- und Luft-Analyse.

Keine besondere Vorbildung erforderlich. Eintritt nach Vereinbarung.

Lehrbücher: Die Mikroorganismen der Gährungsindustrie. 4. Auflage. — Die Hefe in der Praxis. (Parey, Berlin).

Nähere Auskunft ertheilt der Director.

Georg Schmidt & v. d. Eltz

Schmiedefeld i. Th., Kreis Schleusingen.

Glashüttenwerk,

Fabrik von Glasinstrumenten und Thermometern.

Glasinstrumente und Apparate

zum chemischen, physikalischen etc. Gebrauch.

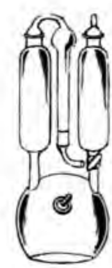


Ehrendiplom erster Classe

der deutschen Ausstellung zu London 1891.

Höchste Auszeichnung

für vorzügliche Leistung in Instrumenten und Apparaten.
Chicago 1893, Ehrendiplom und Medaille, höchste Auszeichnung.
Baden-Baden 1896, Gold. Medaille.
Prag 1896, Silberne Medaille etc.



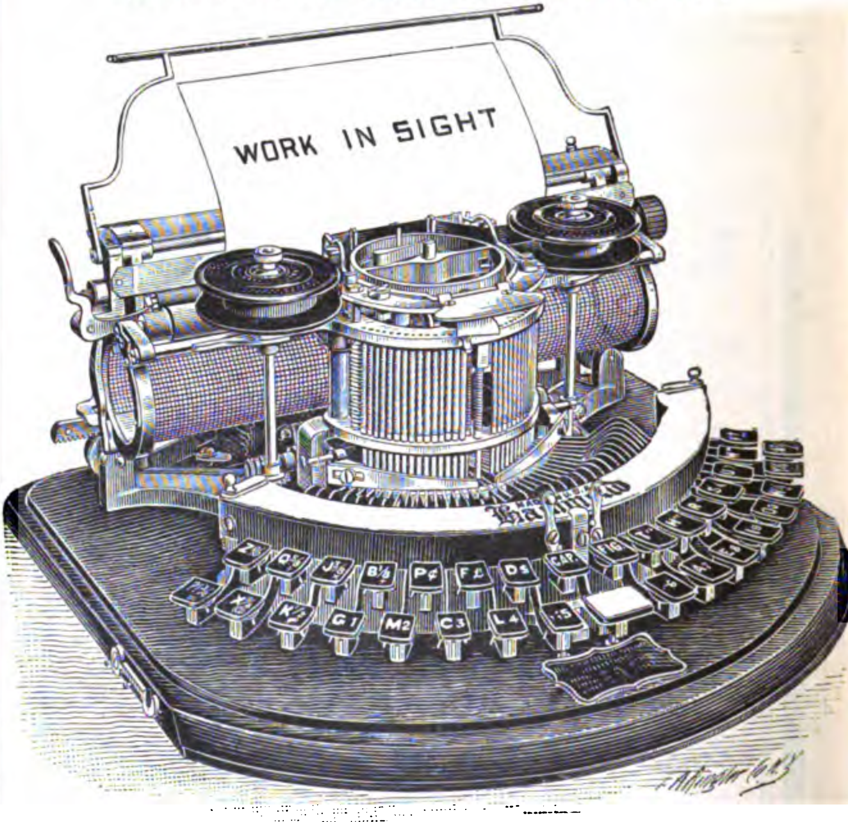
Illustrirte Preislisten

über alle Arten **Thermometer, Flüssigkeitswaagen, graduirte Maassinstrumente,** wie **Büretten, Pipetten, Mensuren, Cylinder etc., Apparate von Glas und Hohlglas,** wie **Kochbecher, Kochflaschen, Kolben, Retorten, Trichter, Glasröhren, Reagenz-Cylinder, Präparatgläser, Gashähne** etc. etc. gratis und franco.

Neue Apparate werden nach Skizzen und Angaben genau angefertigt.

Hammond

weitaus beste Schnellschreibmaschine.



Schnelligkeitsrecord: 12 Buchstaben in der Sekunde (203 engl. Wörter in **einer** Minute). **In 10 Sekunden** ganzer Schriftsatz auswechselbar, daher mit 1 Maschine **alle** Sprachen u. Schriftarten schreibbar.

Grösste Dauerhaftigkeit: Viele Maschinen in 12jähriger starker Verwendung noch tadellos und **schönste Schrift** liefernd.

Riesige Verbreitung: Regierung d. Ver. Staaten v. Nord-Amerika 2000. Fr. Krupp, Essen 100, Prager Eisen-Ind.-Ges. 125 und Tausende erster deutscher Firmen und Behörden.

Prof. Dr. Mehmke an der techn. Hochschule in Stuttgart (selbst seit 1887 eine Hammond verwendend) urtheilt: „Nach meinem Dafürhalten wird die Hammond in ihrer jetzigen Gestalt von keiner anderen Schreibmaschine erreicht.“

Kostenlose Vorführung und nach auswärts Probesendung. Ausführliche Beschreibung etc. gratis.

Alleinverkauf für Deutschland, Oesterreich-Ungarn und die Schweiz

Ferdinand Schrey, Berlin SW. 19.

Zweiggeschäft für Oesterreich-Ungarn: **Wien I, Kärntnerstrasse 26.**

Digitized by Google



Drahtseil- und Hängebahnen

mit Patent-Weichen (D. R.-P. Krempler Nr. 76550)

liefern unter

Garantie für Leistungsfähigkeit und Haltbarkeit

Th. Otto & Comp., Schkeuditz.

Auf allen beschickten Ausstellungen prämiirt. Letzte Auszeichnung Leipzig 1897: Höchster Ehrenpreis der Stadt Leipzig: **„Goldene Medaille“.**

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Neunte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 2981 Abbildungen und 13 Tafeln. II. Band I. Abtheilung: **Die Lehre vom Licht (Optik).** Von Professor Dr. Otto Lummer. Preis geheftet 18 Mark, gebunden in Halbfranz 20 Mark.

Die vorstehend angezeigte I. Abtheilung des zweiten Bandes der neunten Auflage des anerkannt vorzüglichen Lehrbuches, durch welches in leichtfasslicher Darstellung und unter blosser Zuhilfenahme derjenigen mathematischen Kenntnisse, welche bei jedem Gebildeten vorausgesetzt werden können, die Hauptlehren der Physik weiteren Kreisen vermittelt werden, behandelt die Lehre vom Licht in ganz neuer Darstellung und wird insbesondere **zum ersten Male unter den Lehrbüchern der Physik der photographischen Optik gerecht.**

Gustav Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität. In zweiter umgearb. und vermehrter Auflage bis jetzt erschienen:

Band I. (Allgemeine Eigenschaften der Elektricität, Elektricitätserregung durch Berührung heterogener Körper.) Mit 298 Holzstichen u. 2 Tafeln. M. 26.—; geb. M. 28.—.

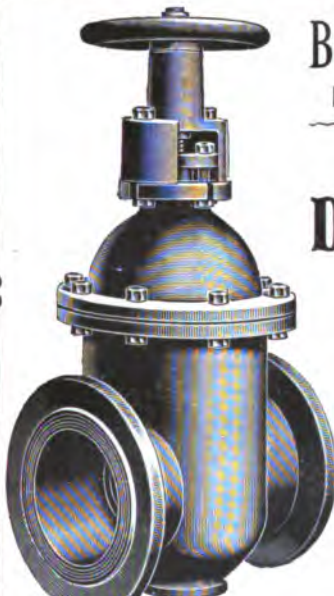
Band II. (Beziehungen zwischen Elektricität und Wärme.) Mit 168 Holzstichen und einer Tafel. M. 28.—; geb. M. 30.—.

Band III. (Elektrodynamik, Elektromagnetismus, Magnet. Verhalten schwach magnetischer und diamagnetischer Körper.) Mit 320 Holzst. M. 28.—; geb. M. 30.—.

Band IV. (Wirkungen der elektrischen Ströme in die Ferne. Absolutes Maass der elektrischen Constanten. Theoretisches Schluss-Capitel) [Hypothetische Ansichten über das Wesen und die Wirkungsweise der Elektricität.] Mit 269 Abbildungen. M. 32.—; geb. M. 34.—.

Band V (Schluss des Werkes) in Vorbereitung.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.



Etablirt 1837.

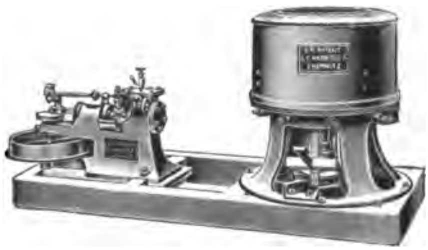
C. G. Haubold jr.

CHEMNITZ i. Sachsen

Maschinenfabrik, Eisengiesserei u. Kupferschmiede

Leistungsfähigste und älteste Centrifugenbauanstalt

Kostenanschläge und illustrirte Prospekte stehen auf Verlangen kostenlos und bereitwilligst zur Verfügung



Feinste Referenzen

Schnellste Lieferung

Centrifugen aller Systeme

für die Zwecke der chemischen Industrie zum Trennen der Flüssigkeit von Produkten aller Art mit elastisch oder festgelagerter Kesselwelle für Hand-, Transmissions-, direkten Dampfmaschinen- oder Elektromotorenbetrieb.

Untenentleerungs-Centrifugen

zur plötzlichen Entleerung des Schleudergutes. Ununterbrochen wirkende Centrifugen, Patent. Wasser-, Säure- und Nitrir-Centrifugen. Säure-Centrifugen mit Doppelmantel. Stärke-Centrifugen. Bleizucker-Centrifugen. Ammoniaksalz-Centrifugen. Aether-Centrifugen, vollkommen geschlossen. Blut-Centrifugen. Probir-Centrifugen für Laboratorien. Centrifugen mit Dampfdeckvorrichtung. Centrifugen mit herausnehmbarem Kessel. Heizbare Centrifugen mit Doppelmantel. Misch-Centrifugen. Rühr-Apparate.

Eis- u. Kühlmaschinen in vorzügl. Ausführung.